

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/090276 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 45/50**,
47/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050347

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Januar 2005 (27.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 013 514.2 19. März 2004 (19.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **OXENO OLEFINCHEMIE GMBH** [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BORGMANN, Cornelia** [DE/DE]; Kurfürstenstrasse 49, 60486 Frankfurt (DE). **SELENT, Detlef** [DE/DE]; Rheinpfalzallee 23, 10318 Berlin (DE). **BÖRNER, Armin** [DE/DE]; Im Winkel 40, 18059 Rostock (DE). **WIESE, Klaus-Diether** [DE/DE]; Tuchmacherweg 8, 45721 Haltern am See (DE). **ORTMANN, Dagmara** [DE/DE]; Nordstrasse 28, 45657 Recklinghausen (DE). **MÖLLER, Oliver** [DE/DE]; Heinrich-Imig-Strasse 1, 45665 Recklinghausen (DE). **HESS, Dieter** [DE/DE]; Paul-Schneider-Strasse 16, 45770 Marl (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **OXENO OLEFINCHEMIE GMBH**; Intellectual Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR HYDROFORMYLATING OLEFINS IN THE PRESENCE OF ORGANOPHOSPHORIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDROFORMYLIERUNG VON OLEFINEN IN ANWESENHEIT VON PHOSPHOR-ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of novel organophosphoric compounds and metal complexes thereof in catalytic reactions, and to the hydroformylation of olefins in the presence of these compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von neuen Phosphororganischen Verbindungen und deren Metallkomplexen in katalytischen Reaktionen und die Hydroformylierung von Olefinen in Anwesenheit dieser Verbindungen.



WO 2005/090276 A1

VERFAHREN ZUR HYDROFORMYLIERUNG VON OLEFINEN IN ANWESENHEIT VON
PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von neuen phosphororganischen
5 Verbindungen und deren Metallkomplexen in katalytischen Reaktionen und die
Hydroformylierung von Olefinen in Anwesenheit dieser Verbindungen.

Als Hydroformylierung (so genannte Oxierung oder Oxo-Synthese) wird die Reaktion
zwischen einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in
10 Gegenwart eines Katalysators zu dem um ein C-Atom reicheren Aldehyd bezeichnet. Häufig
werden in diesen Reaktionen als Katalysatoren Verbindungen von Übergangsmetallen der 8.
bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Verbindungen des
Rhodiums und des Kobalts.

15 Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im Vergleich zur Katalyse mit
Kobaltverbindungen in der Regel den Vorteil höherer Selektivität bei mildereren
Reaktionsbedingungen und ist damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium
katalysierten Hydroformylierung werden zumeist Komplexverbindungen eingesetzt, die aus
Rhodium und Liganden mit Phosphor-, Stickstoff- oder Sauerstoff-Donoratomen, bevorzugt
20 aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Bekannte Liganden sind
beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite. Eine
Übersicht über Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A.
HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol.
1&2, VCH, Weinheim, New York, 1996.

25 Jedes Katalysatorsystem (Kobalt oder Rhodium) hat seine spezifischen Vorzüge. Je nach
Einsatzstoff und Zielprodukt werden unterschiedliche Katalysatorsysteme, bestehend aus
Metall und einem oder mehreren Liganden verwendet. Arbeitet man mit Rhodium und
Triphenylphosphin, lassen sich α -Olefine bei niedrigeren Synthesegas-Drücken
30 hydroformylieren. Als phosphorhaltiger Ligand wird in der Regel Triphenylphosphin im
Überschuss verwendet, wobei ein hohes Ligand/Rhodium-Verhältnis erforderlich ist, um die
Selektivität der Reaktion zum kommerziell gewünschten n-Aldehydprodukt zu erhöhen. Um

die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen, wäre es wünschenswert, bei gleichen Resultaten den Ligandenüberschuss zu verringern.

US 4,694,109 und US 4,879,416 betreffen Bisphosphinliganden und ihren Einsatz in der
5 Hydroformylierung von Olefinen bei niedrigen Synthesegas-Drücken. Besonders bei der Hydroformylierung von Propen werden mit Liganden dieses Typs hohe Aktivitäten und hohe n/i-Selektivitäten erreicht.

In WO 95/30680 werden weitere zweizählige Phosphinliganden und ihr Einsatz in der
10 Katalyse, unter anderem auch in Hydroformylierungsreaktionen, beschrieben.

Ferrocenverbrückte Bisphosphine werden beispielsweise in US 4,169,861, US 4,201,714 und US 4,193,943 als Liganden für Hydroformylierungen offenbart.

15 Der Nachteil von zweizähligen Phosphinliganden - wie die oben aufgezählten - ist die relativ aufwendige Herstellung, die die Wirtschaftlichkeit von technischen Prozessen reduziert. Zusätzlich nimmt deren Aktivität bei länger-kettigen Olefinen und bei Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen in der Regel stark ab.

20 Rhodium-Monophosphit-Komplexe sind geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung von verzweigten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, jedoch ist die Selektivität für endständig hydroformylierte Verbindungen gering. Aus EP 0 155 508 ist die Verwendung von bisarylensubstituierten Monophosphiten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von sterisch gehinderten Olefinen, z. B. Isobuten bekannt.

25 Rhodium-Phosphit-Komplexe katalysieren die Hydroformylierung von linearen Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen, wobei überwiegend endständig hydroformylierte Produkte entstehen, dagegen werden verzweigte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen nur in geringem Maße umgesetzt. Diese Phosphite ergeben bei ihrer Koordination an ein
30 Übergangsmetallzentrum Katalysatoren von gesteigerter Aktivität, doch ist das Standzeitverhalten dieser Katalysatorsysteme, unter anderem wegen der

Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphitliganden, unbefriedigend. Durch den Einsatz von substituierten Bisaryldiolen als Edukte für die Phosphitliganden, wie in EP 0 214 622 oder EP 0 472 071 beschrieben, konnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden.

5 Rhodiumkomplexe dieser Liganden sind aktive Hydroformylierungskatalysatoren für α -Olefine. In US 4,668,651, US 4,748,261 und US 4,885,401 werden Polyphosphitliganden beschrieben, mit denen α -Olefine, aber auch 2-Buten mit guter Selektivität zu den terminal hydroformylierten Produkten umgesetzt werden können. In US 5,312,996 werden zweizählige Liganden dieses Typs auch zur Hydroformylierung von Butadien eingesetzt.

10

Im Vergleich zu Phosphinliganden zeichnen sich Phosphitliganden in der Regel mit höheren Aktivitäten aus. Zusätzlich ist ihre meist einfache und kostengünstige Herstellung von Vorteil.

Phosphor-Verbindungen vom Typ Benzodiazaphosphorinon sowie Benzoxazaphosphorinon
15 sind in der Literatur wohl bekannt (siehe Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2000, 162, 81-218). Es werden ihre Synthesen und Reaktivitäten mit Ketonen sowie ihre Komplexierung an Übergangsmetallen beschrieben.

Diese Verbindungen wurden aber nicht in der Katalyse, weder als Liganden noch als
20 Metallkomplexe eingesetzt.

Neda et al. beschreiben in J. Fluorine Chem. 1995, 71, 65-74 die Umsetzung von Benzodiazaphosphorinon-Derivaten mit fluorierten Ketonen unter Trimethylamin-Katalyse. Die Benzodiazaphosphorinon-Derivate wurden jedoch nicht in der Katalyse eingesetzt.

25

Fei et al. beschreiben in Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 1763-1772 die Synthese von Bisphosphorliganden mit Benzodiazaphosphorinon-Bausteinen und die Komplexierung an Pt-Komplexen. Von einem Einsatz in der Katalyse wurde nicht berichtet.

30 Borkenhagen et al. berichten in Z. Naturforsch. B Chem. Sci. 1996, 51, 1627-1638 von Chromkomplexen mit Benzodiazaphosphorinonliganden. Diese Komplexe wurden nicht in der

Katalyse eingesetzt.

Neda et al. beschreiben in Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 1996, 113, 287-294 die Synthese von Benzoxazaphosphorinonen und untersuchen die Reaktivität dieser Systeme, jedoch nicht in katalytischen Reaktionen.

Kuliev et al. untersuchten die Reaktivität von Chlorbenzoxazaphosphorinone. Die Ergebnisse sind in Zh. Obshch. Khim. 1986, 56, 2797-8 zusammengefasst. Die Verbindungen wurden nicht in der Katalyse eingesetzt.

10

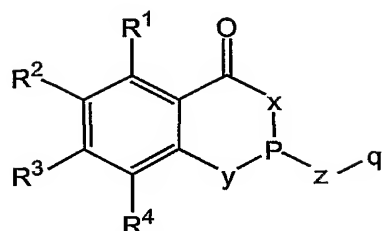
In Chem. Ber. 1994, 127, 1579-86 berichten Neda et al. u. a. von 2,2'-[(1,1'-Biphenyl)-2,2'-diylbis(oxy)]bis-benzoxazaphosphorinonen und die Komplexierung von Gold. Weder die Phosphor-Verbindung an sich, noch der Gold-Komplex wurden in der Katalyse untersucht.

15 In US 6,664,427 wird ein Hydroformylierungsverfahren beschrieben, bei dem spezielle bidentate Phosphorliganden, die zwei trivalente Phosphoratome aufweisen, die an eine α -Hydroxybenzoesäureamid- oder α -Hydroxybenzoesäureimid-Gruppe gebunden sind, eingesetzt werden.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung zur Verfügung zu stellen. Dabei soll bei der Umsetzung von α -Olefinen die Aktivität zu Aldehyden gesteigert werden und bei Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen sowohl die Aktivität als auch die Regioselektivität zu endständigen Aldehyden erhöht werden.

25

Es wurde überraschend gefunden, dass Hydroformylierungen von Olefinen in Anwesenheit von Heteroacylphosphiten gemäß der allgemeinen Formel (1),



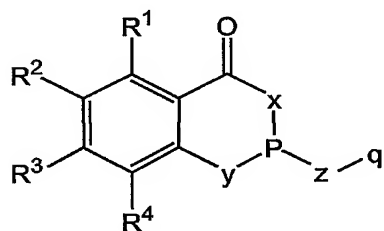
(1)

die nicht zwei α -Hydroxybenzoesäureamid-Gruppen aufweisen, in der gewünschten Weise verbessert ablaufen.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, umfassend die Umsetzung eines Monoolefins oder Monoolefingemisches mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Heteroacylphosphits gemäß der allgemeinen Formel (1) oder einem entsprechenden

10 Komplex mit einem oder mehreren Metallen der 4. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente



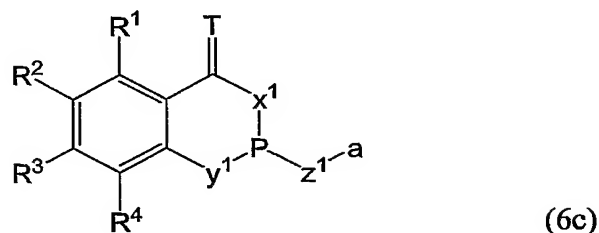
(1)

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und q jeweils gleich oder verschieden für einen substituierten oder

15 unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 70 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, wobei R^5 und R^6 gleich oder

20 verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen, x, y, z unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt und x, y, z

nicht gleichzeitig für O stehen, mit der Maßgabe, dass wenn q einen Rest aufweist, der eine Struktureinheit (6c)



- 5 aufweist, wobei die Reste R^1 bis R^4 die Bedeutung gemäß Formel (1) aufweisen, x^1 , y^1 , z^1 unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt, T ein Sauerstoff oder ein Rest NR^{30} ist, wobei R^{30} eine der Bedeutungen von q besitzt, die Position a als Anknüpfungspunkt dient,
 x und x^1 nicht gleichzeitig N sein dürfen und
 10 x nicht N sein darf wenn T gleich NR^{30} ist.

In bevorzugten Ausführungsformen weisen q, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die genannten Bedeutungen für Kohlenwasserstoffreste auf, jedoch sind die Reste unsubstituiert mit einer Anzahl Kohlenstoffatomen von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 25.

- 15 Weiterhin stehen R^5 , R^6 und R^7 bevorzugt für H, oder einen unsubstituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen.

- Es ist möglich, dass je zwei benachbarte Reste R^1 bis R^4 (R^1 und R^2 , R^2 und R^3 , R^3 und R^4)
 20 zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem bilden.

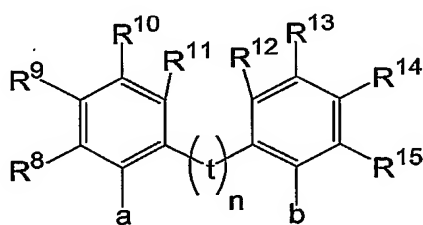
- In einem bevorzugten Heteroacylphosphit gemäß Formel (1) ist der Rest q aus Aromaten oder
 25 Heteroaromaten, die unsubstituiert oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-hetero-

cyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, oder $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, substituiert sind, wobei R^5 , R^6 und M wie zuvor definiert sind, ausgewählt.

5

In einer weiteren Verfahrensvariante wird ein Heteroacylphosphit der Formel (1) eingesetzt, dessen Rest q aus den Resten $-\text{W}-\text{R}$ besteht, wobei W ein zweibindiger substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, gemischt aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, gemischt aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, heteroaromatischer, gemischt
10 aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen ist und der Rest R für ein $-\text{OR}^5$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, Phosphit, Phosphonit, Phosphinit, Phosphin oder Heteroacylphosphit oder ein Rest gemäß Formel (6c) steht, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzt, jedoch bevorzugt unabhängig voneinander H, unsubstituierter aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25
15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

In einem bevorzugt eingesetzten Heteroacylphosphit gemäß Formel (1), der einen Rest q mit $-\text{W}-\text{R}$ aufweist, steht W für einen Rest gemäß Formel (2)



(2)

20

wobei R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von q besitzen, bevorzugt unabhängig voneinander für einen einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen,
25 heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$,

wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen.

5

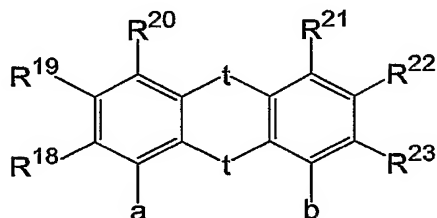
t steht für einen Rest $CR^{16}R^{17}$, $SiR^{16}R^{17}$, NR^{16} , O oder S. R^{16} und R^{17} sind wie R^5 oder R^6 definiert, n steht für 0 oder 1 und die Positionen a und b dienen als Anknüpfungspunkte.

Es ist möglich, dass je zwei benachbarte Reste R^8 bis R^{15} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

10

In einem weiteren, im Verfahren einsetzbaren Heteroacylphosphit der Formel (1) besitzt W die Bedeutung der Formel (3)

15



(3)

wobei R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} und R^{23} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von q besitzen, bevorzugt unabhängig voneinander für einen einwertigen, substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ mit $j = 0 - 9$, $-OR^5$, $-COR^5$, $-CO_2R^5$, $-CO_2M$, $-SiR^5_3$, $-SR^5$, $-SO_2R^5$, $-SOR^5$, $-SO_3R^5$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^5R^6$, $-NR^5R^6$, $-N=CR^5R^6$ stehen, wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen.

20

25

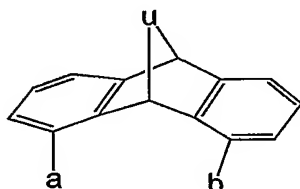
Die Positionen a und b in den Formeln 2 und 3 dienen als Anknüpfungspunkte zu dem Rest R und zu z gemäß Formel (1).

- 5 t steht für einen Rest $\text{CR}^{16}\text{R}^{17}$, $\text{SiR}^{16}\text{R}^{17}$, NR^{16} , O oder S, wobei R^{16} und R^{17} wie R^5 oder R^6 definiert sind und die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

Wiederum ist es möglich, dass je zwei benachbarte Reste R^{18} bis R^{23} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt
10 aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei den Heteroacylphosphiten der Formel (1), die einen Rest q mit $-\text{W}-\text{R}$ aufweisen, das W für einen Rest gemäß der Formel (4) stehen

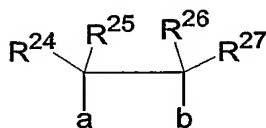
15



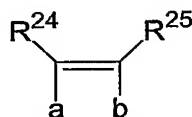
(4)

wobei u für eine zweiwertige Gruppe steht, ausgewählt unter Resten der Formeln (5a), (5b) und (5c)

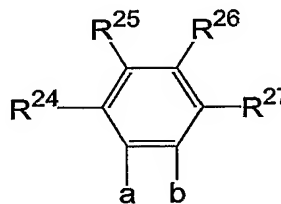
20



(5a)



(5b)



(5c)

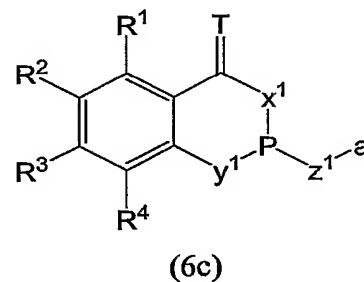
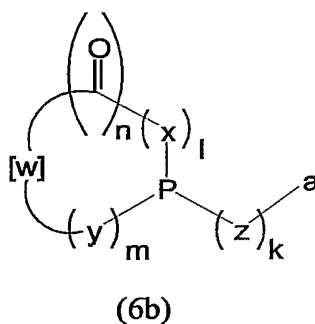
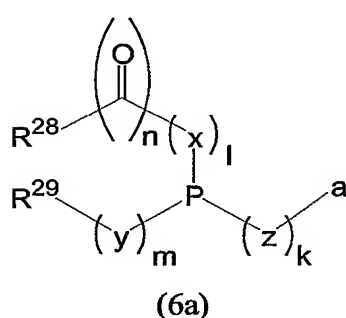
in denen R^{24} , R^{25} , R^{26} und R^{27} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von q
25 besitzen, bevorzugt unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten

aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, -CF₃, -CH₂(CF₂)_jCF₃ mit j = 0 – 9, -OR⁵, -COR⁵, -CO₂R⁵, -CO₂M, -SiR⁵₃, -SR⁵, -SO₂R⁵,
 5 -SOR⁵, -SO₃R⁵, -SO₃M, -SO₂NR⁵R⁶, -NR⁵R⁶, -N=CR⁵R⁶ stehen, wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion stehen und die Position a und b als Anknüpfungspunkte für u dienen.

10

Auch hier ist es möglich, dass je zwei benachbarte Reste R²⁴ bis R²⁷ zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

15 In einem bevorzugt eingesetzten Heteroacylphosphit der Formel (1), der einen Rest q mit -W-R aufweist, steht R für Reste gemäß den allgemeinen Formeln (6a), (6b) und (6c):



20

wobei R²⁸ und R²⁹ jeweils gleich oder unabhängig voneinander verschieden eine der Bedeutungen von R¹ besitzen, bevorzugt jedoch für einen einwertigen unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen stehen, m = 0 oder 1
 25 ist, n = 0 oder 1 ist, k = 0 oder 1 ist, l = 0 oder 1 ist und die Position a als Anknüpfungspunkt dient. R¹, R², R³, R⁴, q, W, x, y, z besitzen die genannten Bedeutungen und wobei die Reste R¹ bis R⁴

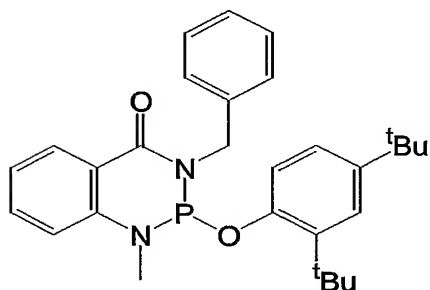
die Bedeutung gemäß Formel (1) aufweisen, x^1 , y^1 , z^1 unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt, T ein Sauerstoff oder ein Rest NR^{30} ist, wobei R^{30} eine der Bedeutungen von q besitzt, die Position a als Anknüpfungspunkt dient, und im Fall von R gleich 6c, x und x^1 nicht gleichzeitig N sein dürfen und x nicht N sein darf wenn
 5 T gleich NR^{30} ist.

Je zwei benachbarte Reste R^{24} bis R^{27} können zusammen ein annelliertes, substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

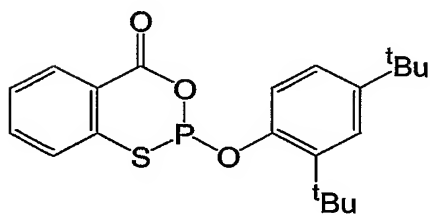
10

Die folgenden, beispielhaft genannten Phosphitliganden können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, wobei Me für eine Methyl-, tBu für eine tertiär-Butyl- und Ph für eine Phenyl-Gruppe steht.

15

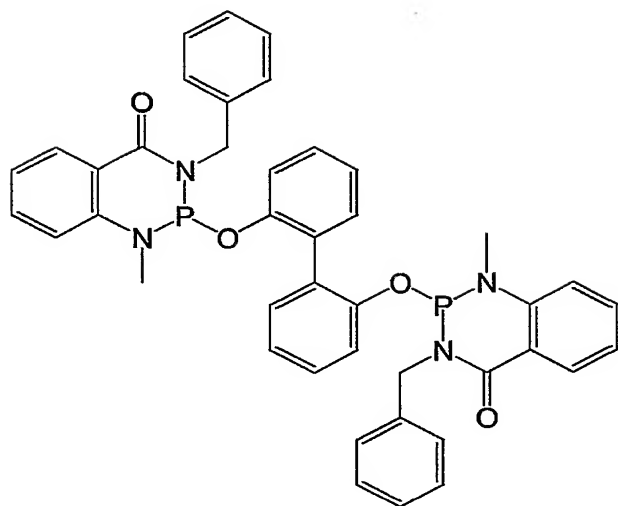


(A)

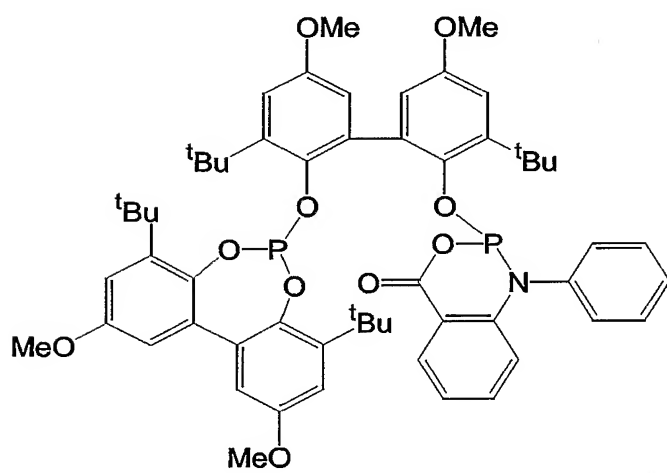


(B)

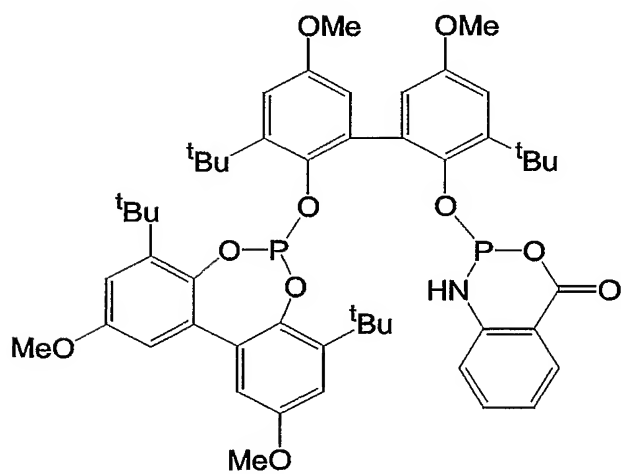
12



(C)

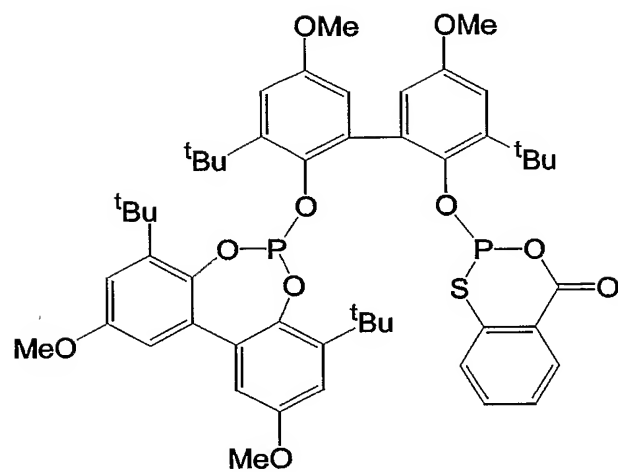


(D)

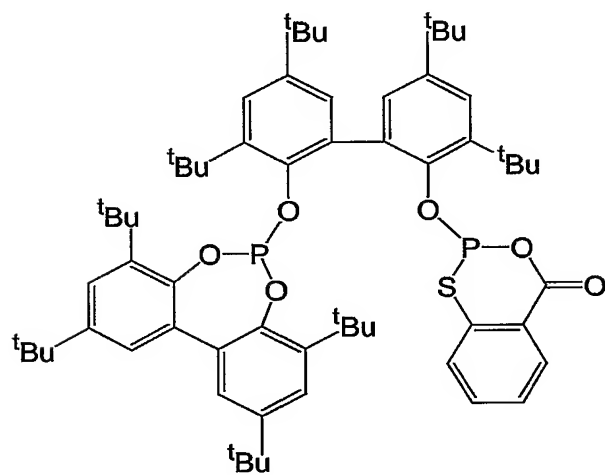


(E)

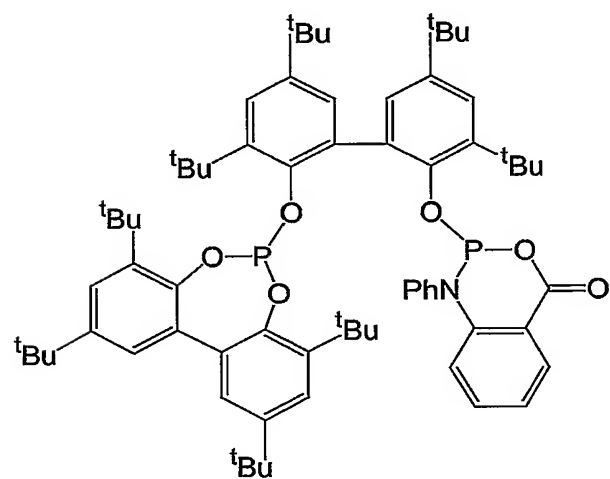
13



(F)

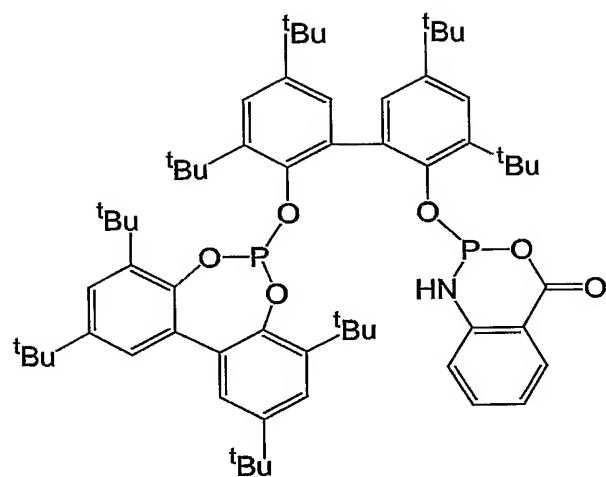


(G)

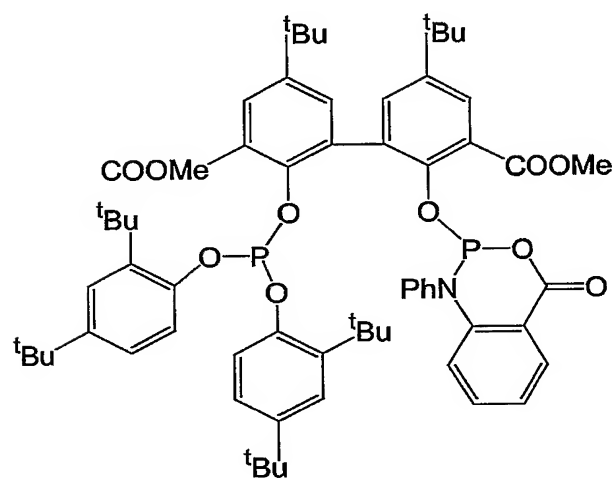


(H)

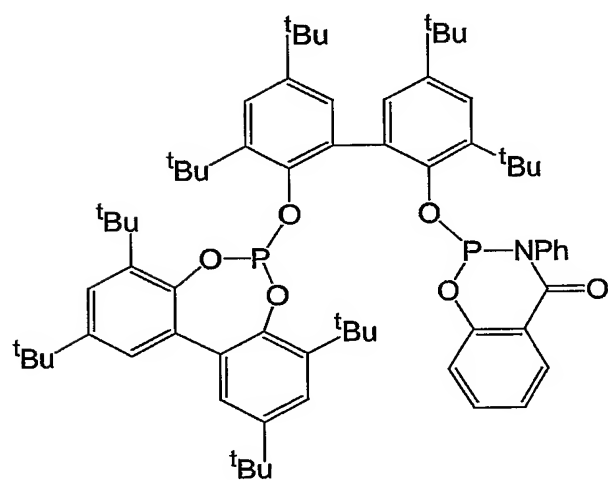
14



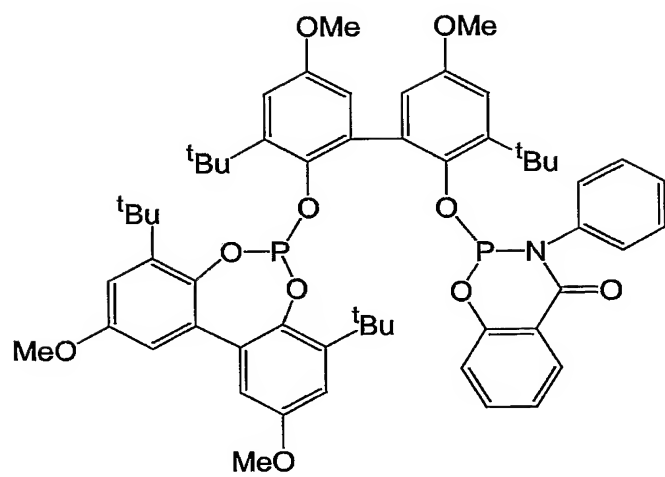
(J)



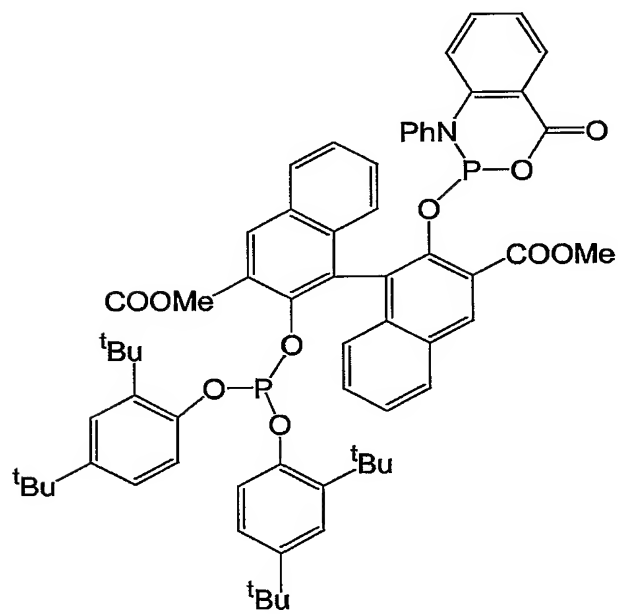
(K)



(L)

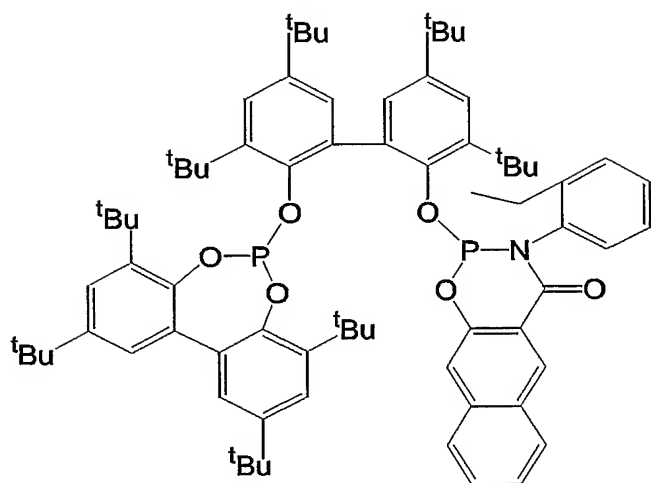


(M)

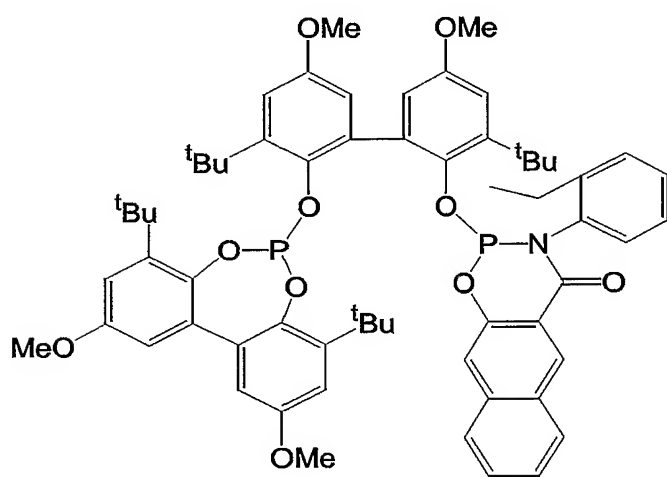


(N)

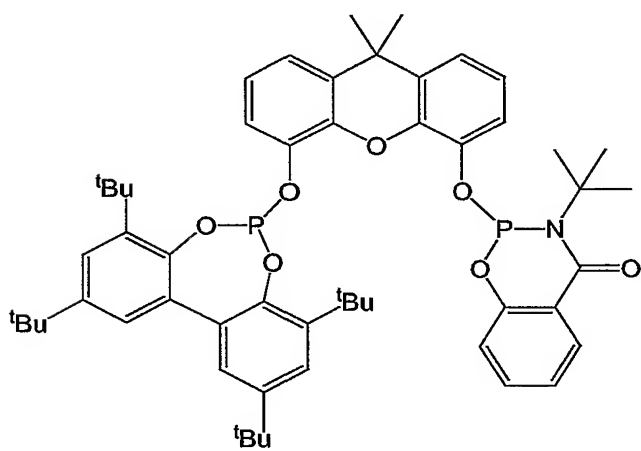
16



(O)

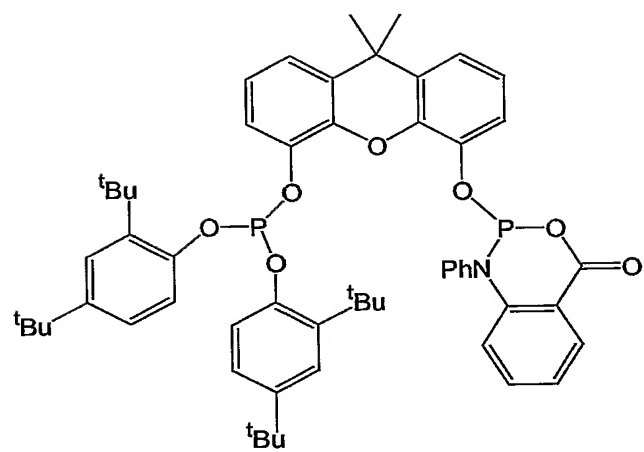


(P)

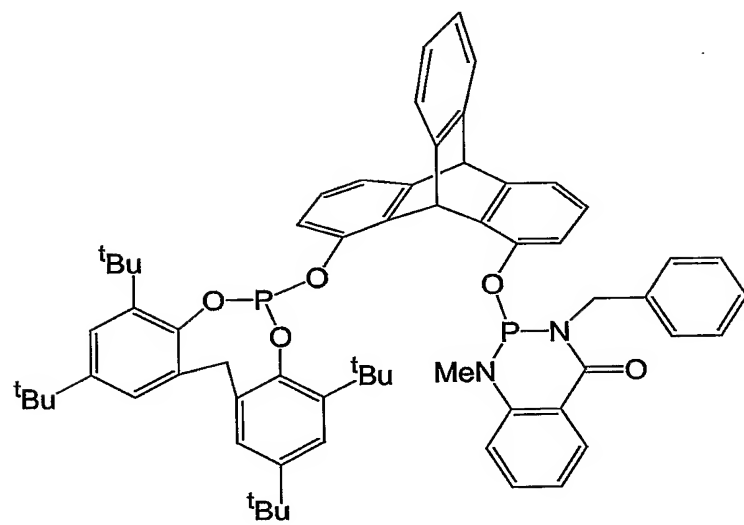


(Q)

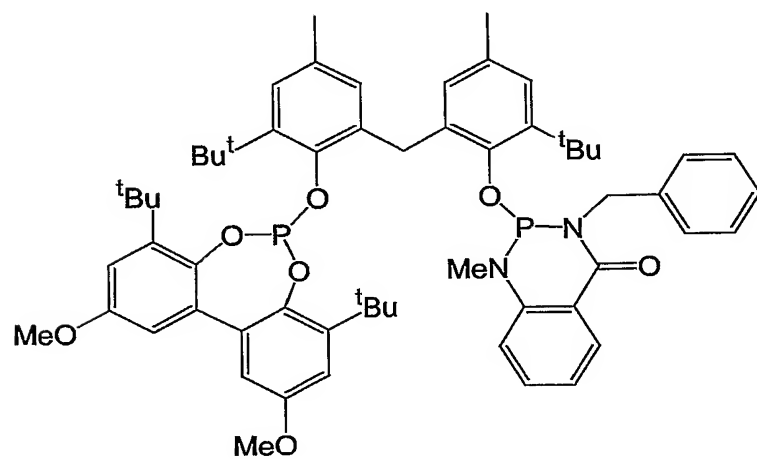
17



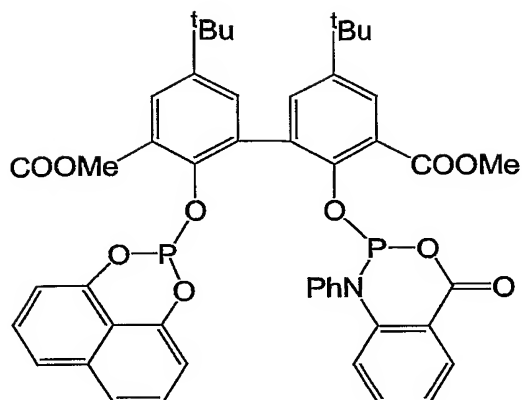
(R)



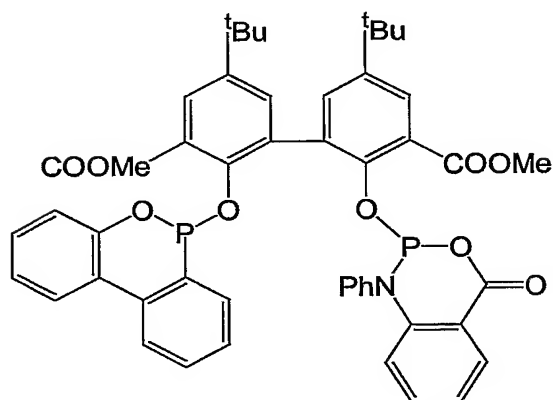
(S)



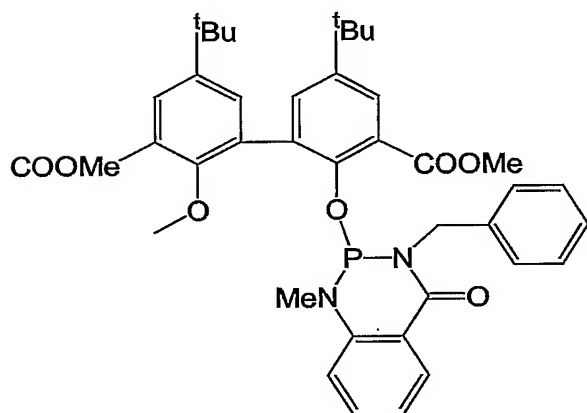
(T)



(U)



(V)



(W)

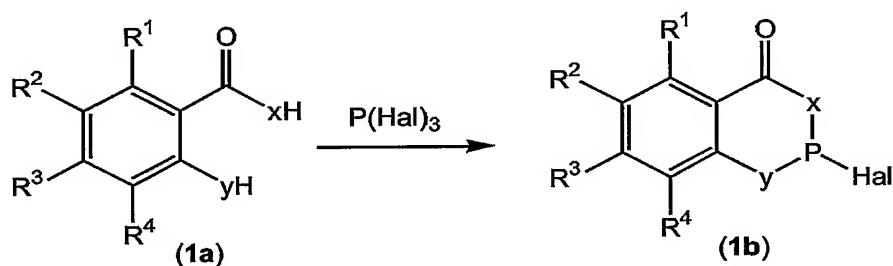
5

Heteroacylphosphite gemäß Formel (1) können durch eine Folge von Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, Aminen, Thiolen, Carbonsäuren, Carbonsäureamiden, Thiocarbonsäuren, α -Hydroxyarylcarbonsäuren, α -Hydroxyarylcarbonsäureamiden, α -Hydroxyarylthiocarbonsäuren, α -Aminoarylcarbonsäuren, α -Aminoarylcarbonsäureamiden,

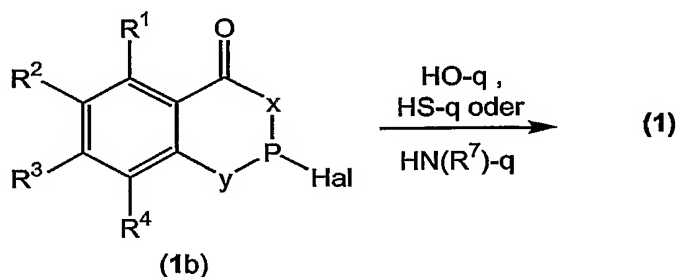
10

α -Aminoarylthiocarbonsäuren, α -Mercaptoarylcarbonsäuren, α -Mercaptoarylcarbonsäure-
amiden und/oder α -Mercaptoarylthiocarbonsäuren, bei denen Halogenatome am Phosphor
gegen Sauerstoff-, Stickstoff-, und/oder Schwefelgruppen ausgetauscht werden, hergestellt
werden. Das grundsätzliche Vorgehen wird beispielhaft an einem Weg zu Verbindungen gemäß
5 der allgemeinen Formel (1) illustriert:

In einem ersten Schritt wird eine Verbindung der Formel (1a) mit einem Phosphortrihalogenid
 $P(Hal)_3$, wie etwa PCl_3 , PBr_3 und PJ_3 , vorzugsweise Phosphortrichlorid PCl_3 , ohne Base oder
in Gegenwart einer Base, die in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, zu
10 der Verbindung der Formel (1b) umgesetzt.



In einem zweiten Reaktionsschritt wird aus der Verbindung (1b) durch Reaktion mit einem
15 Alkohol $HO-q$ oder mit einem Amin $HN(R^7)-q$ oder mit einem Thiol $HS-q$ ohne Base oder in
Gegenwart einer Base, die in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, das
gewünschte Heteroacylphosphit gemäß Formel (1) erhalten.



Die Reste R^1 bis R^4 , R^7 und x , y und q haben die bereits genannten Bedeutungen.

Da die eingesetzten Alkohole, Amine, Thiole bzw. Carbonsäurederivate und ihre Folgeprodukte häufig fest sind, werden die Umsetzungen im Allgemeinen in Lösungsmitteln durchgeführt. Als Solventien werden nicht protische Lösungsmittel, die weder mit den Alkoholen, Aminen, Thiolen bzw. Carbonsäurederivaten noch mit den Phosphorverbindungen
5 reagieren, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Ether wie Diethylether oder MTBE (Methyl-tertiärbutylether) oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol.

Bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, Aminen, Thiolen bzw.
10 Carbonsäurederivaten entsteht Halogenwasserstoff, der durch Erhitzen entweicht oder durch zugegebene Basen in äquivalenten oder in katalytischen Mengen gebunden wird. Beispiele für Basen sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin oder N-Methylpyrrolidinon. Teilweise ist es auch sinnvoll, die Alkohole vor der Reaktion in Metallalkoholate zu überführen, zum Beispiel durch Reaktion mit Natriumhydrid oder Butyllithium.

15 Die eingesetzten Lösemittel müssen weitestgehend wasser- und sauerstofffrei sein, dabei werden Lösemittel mit einem Wassergehalt von 0 bis 500 ppm bevorzugt, besonders bevorzugt von 0 bis 250 ppm. Der Wassergehalt kann beispielsweise durch das Verfahren nach Karl Fischer bestimmt werden.

20 Die Trocknung des Lösemittels kann durch Destillation des Lösemittels über ein geeignetes Trockenmittel oder durch Durchströmen des Lösemittels durch eine beispielsweise mit Molekularsieb 4 Å gefüllte Kartusche oder Säule geschehen.

25 Die Syntheseschritte laufen vorzugsweise bei Temperaturen von -80°C bis 150°C ab; in den meisten Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von -20°C bis 110°C , besonders bevorzugt bei 0°C bis 80°C , zu arbeiten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Metalle der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe
30 des Periodensystems der Elemente eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Metalle sind Rhodium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Eisen, Ruthenium, Osmium, Chrom,

Molybdän und Wolfram. Besonders bevorzugt wird Rhodium als Metall eingesetzt. Die Katalysatormetalle können in Form von Salzen oder Komplexen in die Reaktion eingebracht werden, im Falle von Rhodium sind z.B. Rhodiumcarbonyl, Rhodiumnitrat, Rhodiumchlorid, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (acac = Acetylacetonat), Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat oder
5 Rhodiumnonanoat geeignet.

Aus den Heteroacylphosphitliganden gemäß Formel (1) und dem Katalysatormetall bildet sich unter den Reaktionsbedingungen die aktive Katalysatorspezies. Bei der Hydroformylierung wird bei Kontakt mit Synthesegas ein Carbonylhydrid-Heteroacylphosphit-Komplex gebildet.
10 Die Heteroacylphosphite und gegebenenfalls weitere Liganden können in freier Form zusammen mit dem Katalysatormetall (als Salz oder Komplex) in die Reaktionsmischung gegeben werden, um die aktive Katalysatorspezies in situ zu erzeugen. Es ist weiterhin auch möglich, einen Heteroacylphosphitmetallkomplex, der die o. g. Heteroacylphosphitliganden und das Katalysatormetall enthält, als Precursor für den eigentlichen katalytisch aktiven
15 Komplex einzusetzen. Diese Heteroacylphosphitmetallkomplexe werden hergestellt, indem man das entsprechende Katalysatormetall der 4. bis 10. Gruppe in elementarer Form oder in Form einer chemischen Verbindung mit dem Heteroacylphosphitliganden umsetzt. Es kann vorteilhaft sein, wenn Heteroacylphosphitliganden gemäß Formel (1) im Überschuss eingesetzt werden, so dass in dem Hydroformylierungsgemisch Heteroacylphosphitliganden als freier
20 Ligand vorhanden ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können neben den Liganden gemäß der Formel (1) weitere Liganden für das eingesetzte Metallatom verwendet werden.

25 Als zusätzliche, im Reaktionsgemisch vorhandene Liganden können phosphorhaltige Liganden, vorzugsweise Phosphine, Bisphosphite, Phosphonite oder Phosphinite eingesetzt werden.

Beispiele für solche Liganden sind:

Phosphine: Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-
30 tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)phosphin, Tri-cyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tri-(1-naphthyl)phosphin,

Tribenzylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-t-butylphosphin.

Phosphite: Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Tri-phenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit.

Phosphonite: Methyl-diethoxyphosphin, Phenyl-dimethoxyphosphin, Phenyl-diphenoxyphosphin, 2-Phenoxy-2H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind.

Gängige Phosphinitliganden sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate Diphenyl(methoxy)phosphin und Diphenyl(ethoxy)phosphin.

15

Die Heteroacylphosphite bzw. Heteroacylphosphitmetallkomplexe können in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, bevorzugt mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von 6 bis 12 und ganz besonders bevorzugt von 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatomen, zu den entsprechenden Aldehyden eingesetzt werden. Hierbei werden bevorzugt Heteroacylphosphitkomplexe mit Metallen der 8. Gruppe als Katalysator-Vorläufer verwendet.

Vorzugsweise werden 1 bis 500 mol, bevorzugt 1 bis 200 mol und besonders bevorzugt 2 bis 50 mol des erfindungsgemäßen Heteroacylphosphits pro mol Metall der 8. Gruppe des Periodensystems eingesetzt. Frischer Heteroacylphosphitligand kann zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Heteroacylphosphit, d.h. nicht am Metall koordiniert, konstant zu halten.

Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt vorzugsweise im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, bevorzugt im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

Die mit den Heteroacylphosphiten der Formel I bzw. den entsprechenden Metallkomplexen durchgeführten Hydroformylierungsreaktionen können nach bekannten Vorschriften, wie z. B. in J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Seite 95 ff., (1980) beschrieben, durchgeführt werden. Die Olefinverbindung(en) wird (werden) in Gegenwart des Katalysators mit einem Gemisch aus CO und H₂ (Synthesegas) zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden umgesetzt.

Die Reaktionstemperaturen betragen vorzugsweise von 40 °C bis 180 °C und bevorzugt von 75 °C bis 140 °C. Die Drücke, unter denen die Hydroformylierung abläuft, betragen vorzugsweise von 1 bis 300 bar Synthesegas und bevorzugt von 10 bis 64 bar. Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid (H₂/CO) im Synthesegas beträgt vorzugsweise von 10/1 bis 1/10 und bevorzugt von 1/1 bis 2/1.

Der Katalysator bzw. der Ligand ist homogen im Hydroformylierungsgemisch, bestehend aus Edukten (Olefinen und Synthesegas) und Produkten (Aldehyden, Alkoholen, im Prozess gebildete Hochsieder), gelöst. Optional kann zusätzlich ein Lösungsmittel verwendet werden.

Aufgrund ihres relativ hohen Molekulargewichtes besitzen die Heteroacylphosphite eine geringe Flüchtigkeit. Sie können daher einfach von den leichter flüchtigen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Sie sind in den gängigen organischen Solventien ausreichend gut löslich.

Die Edukte für die Hydroformylierung sind Olefine oder Gemische von Olefinen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständiger C=C-Doppelbindung. Bevorzugte Edukte sind allgemein α -Olefine wie Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, sowie Dimere und Trimere des Butens (Isomerengemische).

Die Hydroformylierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispiele für technische Ausführungen sind Rührkessel, Blasensäulen, Strahldüsenreaktoren, Rohrreaktoren, oder Schlaufenreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

Die Reaktion kann durchgehend oder in mehreren Stufen erfolgen. Die Trennung der entstandenen Aldehydverbindungen und des Katalysators kann durch eine herkömmliche Methode, wie Fraktionierung, Extraktion, Nanofiltration mit entsprechenden Membranen, durchgeführt werden. Technisch kann dies beispielsweise über eine Destillation, über einen Fallfilmverdampfer oder einen Dünnschichtverdampfer erfolgen. Die gilt besonders, wenn der Katalysator in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst von den niedriger siedenden Produkten abgetrennt wird. Die abgetrennte Katalysatorlösung kann für weitere Hydroformylierungen verwendet werden. Bei Einsatz niederer Olefine (z. B. Propen, Buten, Penten) ist auch ein Austrag der Produkte aus dem Reaktor über die Gasphase möglich.

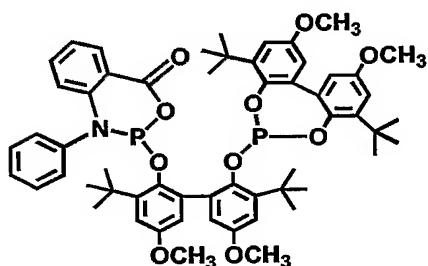
Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Carbonylierung, Hydrocyanierung, Isomerisierung von Olefinen oder Amidocarbonylierung in Anwesenheit von Heteroacylphosphinen der Formel (1) oder deren Komplexe, mit Metallen der 4. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und q jeweils gleich oder verschieden für einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatische, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 70 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ mit $j = 0 - 9$, $-OR^5$, $-COR^5$, $-CO_2R^5$, $-CO_2M$, $-SiR^5_3$, $-SR^5$, $-SO_2R^5$, $-SOR^5$, $-SO_3R^5$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^5R^6$, $-NR^5R^6$, $-N=CR^5R^6$, stehen, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen, x, y, z unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von R^1 besitzt.

Die Reste q , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , x, y und z besitzen die genannten Bedeutungen. Die für die Hydroformylierung genannten bevorzugten Variationen von Verbindungen der Formel (1) gelten für diese Reaktionen analog.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung veranschaulichen. Bei allen Beispielen wurde mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas gearbeitet. Die Lösungsmittel wurden

vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet.

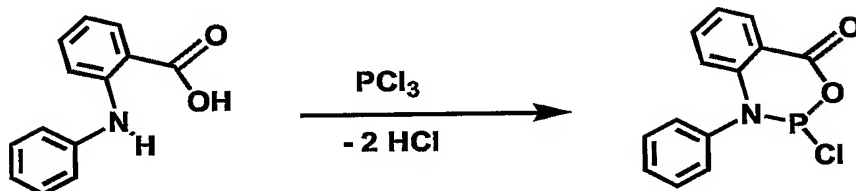
Beispiel 1: Darstellung von Ligand (D)



5

(D)

a) Darstellung des Cl-Phosphorbausteins (Φ)

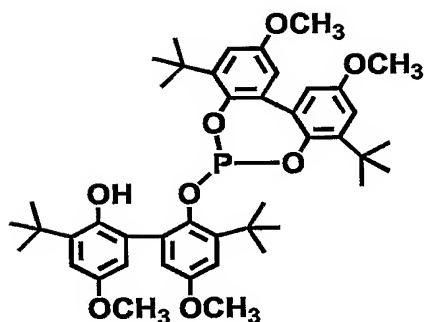
(Φ)

10

Zu einer Suspension von 20 g (93,79 mmol) Diphenylamin-2-carbonsäure in Toluol (80 ml) werden bei Raumtemperatur langsam 17,65 ml einer 5,315 M (steht für molar also mol/l) Maßlösung von Phosphortrichlorid in Toluol (93,79 mmol) getropft. Nach Beendigung der PCl_3 -Zugabe wird langsam im Wasserbad auf 90 °C erwärmt. Man rührt bei dieser Temperatur bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 5 h), erhitzt noch 1 h unter Rückfluss und filtriert. Der Filterkuchen wird mit 2 x 10 ml kaltem Toluol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockne eingengt und in 60 ml Dichlormethan aufgenommen. Filtration, Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt die spektroskopisch reine Cl-P-Verbindung (Φ) in Form einer dunkelrotbraunen sirupösen Flüssigkeit. Ausbeute: 18,0 g (61 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ 135,1 ppm.

20

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Δ)



(Δ)

Die Verbindung (Δ) wurde wie in EP 1 201 675 sowie wie in D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1739 beschrieben hergestellt.

5

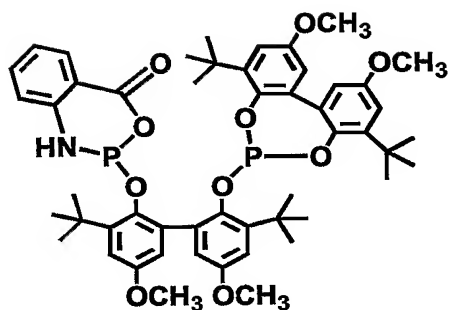
c) Darstellung von (D)

Zu einer Lösung von 2,721 g (3,653 mmol) des Hydroxyphosphites (Δ) in THF (36 ml) gibt man bei -20°C unter Rühren 11,4 ml einer 0,32 M (molaren) Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (3,653 mmol). Die resultierende Mischung wird bei Raumtemperatur langsam zu einer

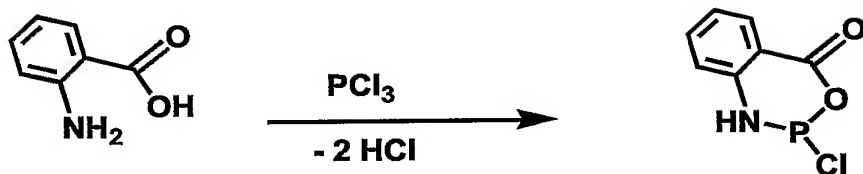
10 Lösung von 1,014 g (3,653 mmol) der unter a) beschriebenen Verbindung (Φ) in THF (15 ml) gegeben. Man rührt die rotbraune Lösung 4 h, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum und verrührt den erhaltenen Rückstand mit Hexan (60 ml) auf. Es wird filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether extrahiert (50 ml). Die Extraktionslösung wird für 1 Tag bei 5°C gelagert, man filtriert, wäscht den Filterkuchen mit Hexan (1 x 8 ml) und trocknet 2 h bei 60°C bei 0,1

15 mbar. Ausbeute: 1,593 g (44 %). Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{N}$ = 986,08 g/Mol): C 68,73 (69,43), H 6,76 (6,64), P 6,09 (6,28), N 1,48 (1,42) %. FAB-MS: m/e 985 (4 %, M^+), 744 (30 %), 727 (100 %). ^{31}P -NMR (Toluol- D_8): δ 114,9 (d, J_{PP} = 22,2 Hz), 117,4 (d, J_{PP} = 5,5 Hz), 138,9 (d, J_{PP} = 22,2 Hz), 141,2 (d, J_{PP} = 5,5 Hz) ppm.

20 Beispiel 2: Darstellung von Ligand (E)



(E)

a) Darstellung des Cl-Phosphorbausteins (Γ)

(F)

Zu einer Suspension von 20 g (145,83 mmol) Anthranilsäure in Toluol (105 ml) werden bei Raumtemperatur langsam 28,24 ml einer 5,315 M Maßlösung von Phosphortrichlorid in Toluol (145,84 mmol) getropft. Nach Beendigung der PCl_3 -Zugabe wird langsam im Wasserbad auf 90 °C erwärmt. Man rührt bei dieser Temperatur bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 5 h) und erhitzt noch 1 h unter Rückfluss. Anschließend wird vom öligen Rückstand dekantiert und das Toluol im Vakuum abgetrennt. Man nimmt den Rückstand in Dichlormethan (80 ml) auf, filtriert und engt die Lösung auf 50 % des Ausgangsvolumens ein.

Nach 3-tägiger Lagerung bei 5 °C wird die gebildete feinkristalline gelbe Substanz bei -15 °C abfiltriert und anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7,76 g (26 %) spektroskopisch reine Cl-P-Verbindung $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ 135,1 ppm.

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Δ)

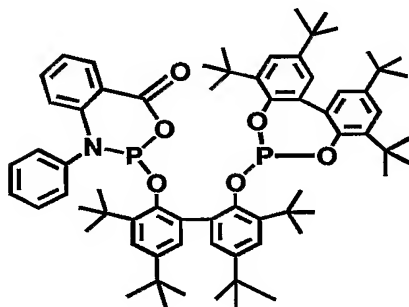
Zur Darstellung von (Δ) vergleiche die Angaben zur Synthese des Liganden (D).

c) Darstellung von (E)

4,1 g Hydroxyphosphit (Δ) (5,50 mmol) in THF (53 ml) werden bei -20 °C mit 3,44 ml einer

1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium (5,50 mmol) deprotoniert. Die so erhaltene Lösung des Lithiumsalzes gibt man tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 1,108 g (5,50 mmol) der unter a) beschriebenen Verbindung (Γ) in THF (23 ml). Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der erhaltene Rückstand solange mit siedendem Hexan (80 ml) extrahiert, bis nur noch Spuren (Δ) enthalten sind (erkennbar am scharfen Phosphorsignal bei 140,7 ppm in CD_2Cl_2). Der Rückstand wird mit Diethylether (50 ml) extrahiert. Man engt das Etherfiltrat ein und erhält 2,0 g (40 %) eines gelben, spektroskopisch reinen Feststoffes. P-Analyse (ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{61}\text{O}_{10}\text{NP}_2 = 909,99 \text{ g/Mol}$): P 6,95 (6,81) %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 118,0, 124,0, 136,2, 141,8 ppm. FAB-MS: e/m 910 (40 %, M^+), 727 (100%).

Beispiel 3: Darstellung von Ligand (H)

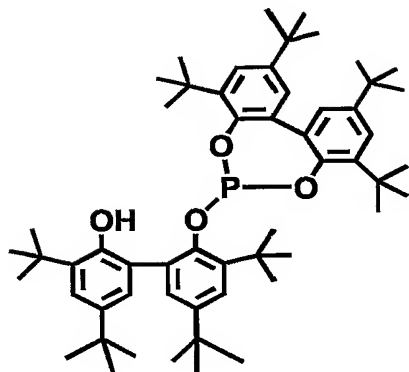


(H)

a) Darstellung des Cl-Phosphorbausteins (Φ)

Die Darstellung des Cl-Phosphorbausteins (Φ) erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben.

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Σ)



(Σ)

Die Verbindung (Σ) wurde wie in EP 1 201 675 bzw. wie in D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1739 beschrieben hergestellt.

5

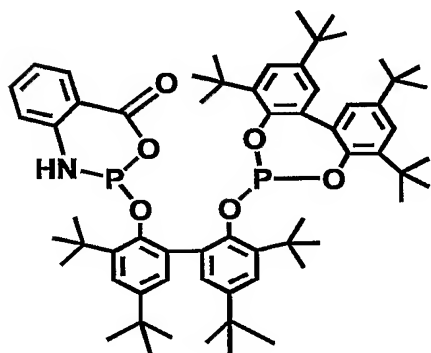
c) Darstellung von Ligand (H)

Die Darstellung erfolgt analog zur Synthese von Ligand (D). Die Reaktion erfolgte mit 2,518 g (2,97 mmol) Hydroxyphosphit (Σ), einer äquimolaren Menge von *n*-Butyllithium, eingesetzt als 0,32 M Lösung in Hexan, und 0,825 g (2,97 mmol) der Verbindung (Φ) in insgesamt 50 ml THF. Nach Aufarbeitung werden 1,51 g (47 % der Theorie) des spektroskopisch reinen Liganden (H) in Form eines hellbraunen Feststoffes isoliert. Elementaranalyse (ber. für $C_{69}H_{89}O_6P_2N$ = 1090,41 g/Mol): C 76,10 (76,00), H 8,46 (8,23), N 1,31 (1,29) P 5,68 (5,68) %.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 113,1, 116,0, 141,7 ppm. CI-MS (Isobutan): m/e 1090 (65 %, M^+), 832 (100 %).

15

Beispiel 4: Darstellung von Ligand (J)



(J)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zur Synthese von (E). Ausgehend von 2,418 g (2,847 mmol) Hydroxyphosphit-Verbindung (Σ), einer äquimolaren Menge von *n*-Butyllithium, eingesetzt als 0,32 M Lösung in Hexan, und 0,573 g (2,847 mmol) der für die Synthese von (E) verwendeten Verbindung (Γ) in insgesamt 55 ml THF werden 0,837 g (29 %
5 der Theorie) des spektroskopisch reinen Liganden (J) in Form eines gelben Feststoffes isoliert. Elementaranalyse (ber. für $C_{63}H_{85}O_6P_2N=$ 1014,31 g/Mol): C 74,86 (74,60), H 8,43 (8,45), N 1,26 (1,38) P 5,44 (6,10) %. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 119,5, 123,8, 140,0, 143,0 ppm. EI-MS: m/e 1015 (13 %, M^+), 833 (83 %), 440 (100 %).

10 Hydroformylierungsbeispiele 5 bis 15

Die Hydroformylierungsversuche wurden in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Begasungsrührer und Druckpipette ausgestatteten 200 ml-Autoklaven der Fa. Buddeberg, Mannheim, durchgeführt. Für die Versuche wurden im Autoklav unter Argonatmosphäre folgende Lösungen des Rhodiums in Form von [acacRh(COD)] (acac=
15 Acetylacetonat-Anion, COD= Cycloocta-1,5-dien) als Katalysatorvorstufe in Toluol eingefüllt: Für Versuche mit 14 Masse-ppm Rhodium 10 ml einer 0,604 mM Lösung, für Versuche mit 28 Masse-ppm Rhodium 20 ml einer 0,604 mM Lösung, für Versuche mit 140 Masse-ppm Rhodium 10 ml einer 6,04 mM Lösung. Anschließend wurde die entsprechende Menge der in Toluol gelösten Phosphitverbindung, in der Regel 5 Ligandäquivalente pro Rhodium,
20 zugemischt. Durch Zugabe von weiterem Toluol wurde das Anfangsvolumen der Katalysatorlösung auf 41 ml für die Reaktion mit 1-Octen bzw. den *n*-Octenen (= Mischung von 1-Octen, 2-Octen, 3-Octen und 4-Octen mit ca. 3 % 1-Octenanteil) und auf 51,5 ml für die Reaktion mit 2-Penten eingestellt. In die Druckpipette gab man 15 ml 1-Octen bzw. *n*-Octene oder 4,5 ml 2-Penten, die Masse des Olefins wurde zuvor bestimmt. Nach Austausch der
25 Argonatmosphäre durch Spülen mit Synthesegas ($CO/H_2=1:1$) wurde bei einem Synthesegasdruck von 11-13 bar (33 bar für 1-Octen) unter Rühren (1500 U/min) auf folgende Temperaturen aufgeheizt:

- a) Versuche mit 1-Octen: 100 °C,
- b) Versuche mit *n*-Octenen: 130 °C,
- 30 c) Versuche mit 2-Penten: 120 °C.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf 20 bar (50 bar für 1-Octen) erhöht und das Olefin zugegeben. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck (Nachdruckregler der Fa. Bronkhorst, NL) über die in der Tabelle 1 angegebenen Reaktionszeiten geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Versuchszeit auf
 5 Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und unter Rühren mit Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurden unmittelbar nach Abschalten des Rührers entnommen, mit 5 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

Tabelle 1: Beispiele für die Hydroformylierung mit den Liganden (D), (E), (H) und (J)

Bsp.-Nr.	Ligand	Olefin	Rh [ppm]	Olefin:Rh	T[°C],p[bar],t[h]	Ausbeute [%]	n-Selektivität [%]
5	(D)	1-Octen	28	7850	100, 50, 3	70	97,3
6 *	(D)	1-Octen	14	15700	100, 50, 3	56	97,5
7	(D)	2-Penten	140	621	120, 20, 6	74	86,6
8	(D)	n-Octene	140	1570	130, 20, 6	40	81,1
9	(E)	1-Octen	28	7850	100, 50, 3	87	85,3
10	(E)	n-Octene	140	1570	130, 20, 6	76	59,4
11	(H)	1-Octen	14	15700	100, 50, 3	44	84,0
12	(H)	1-Octen	28	7850	100, 50, 3	51	87,1
13	(J)	2-Penten	140	1570	120, 20, 3	34	86,8
14	(J)	1-Octen	28	7850	100, 50, 3	84	86,0
15	(J)	2-Penten	140	1570	120, 20, 3	100	65,9
16	(X)	1-Octen	40	12613	120, 20, 3	46,2	92,4

10 * Verhältnis Ligand/Rhodium=10:1

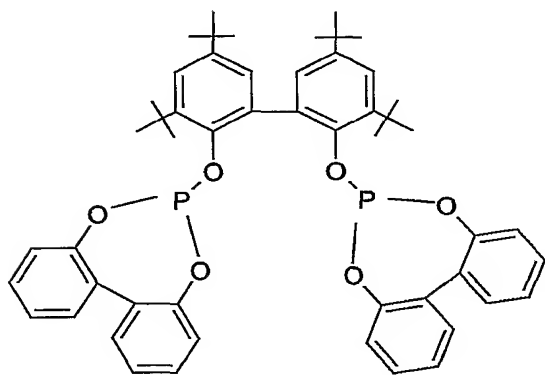
Vergleichsbeispiel 16

Der Hydroformylierungsversuch wurde in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Rührer und Druckpipette ausgestatteten 100 ml-Autoklaven der Fa. Parr durchgeführt. Für die
 15 Versuche wurden im Autoklav unter Argonatmosphäre eine Lösung des Rhodiums in Form von Rh-nonanoat als Katalysatorvorstufe in Toluol eingefüllt: Für Versuche mit 40 Masse-ppm Rhodium wurden 3,1 ml einer 0,734 mM Lösung verwendet. Anschließend wurde die

entsprechende Menge von 5 Ligandäquivalenten pro Rhodium der in Toluol gelösten Phosphitverbindung X zugemischt. Durch Zugabe von weiterem Toluol wurde die Anfangsmasse der Katalysatorlösung auf 29 g für die Reaktion mit 1-Octen bzw. den *n*-Octenen (= Mischung von 1-Octen, 2-Octen, 3-Octen und 4-Octen) eingestellt. In die
 5 Druckpipette gab man 29 g 1-Octen bzw. *n*-Octene. Bei einem Synthesegasdruck von 11-13 bar unter Rühren (1000 U/min) wurde auf 120 °C aufgeheizt.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf 20 bar erhöht und das Olefin zugegeben. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck (Nachdruckregler der Fa.
 10 Bronkhorst, NL) über die in der Tabelle angegebenen Reaktionszeiten geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Versuchszeit auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und entleert. Während der Reaktion wurden Proben gezogen, mit 1 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

15 Der Vergleichsversuch ergibt bei 120 °C eine *n*-Selektivität, die z.B. mit den Beispielen 1 und 2 vergleichbar ist. Die Ausbeute ist aber trotz der höheren Reaktionstemperatur mit 46,2 % deutlich niedriger (Tabelle 1).



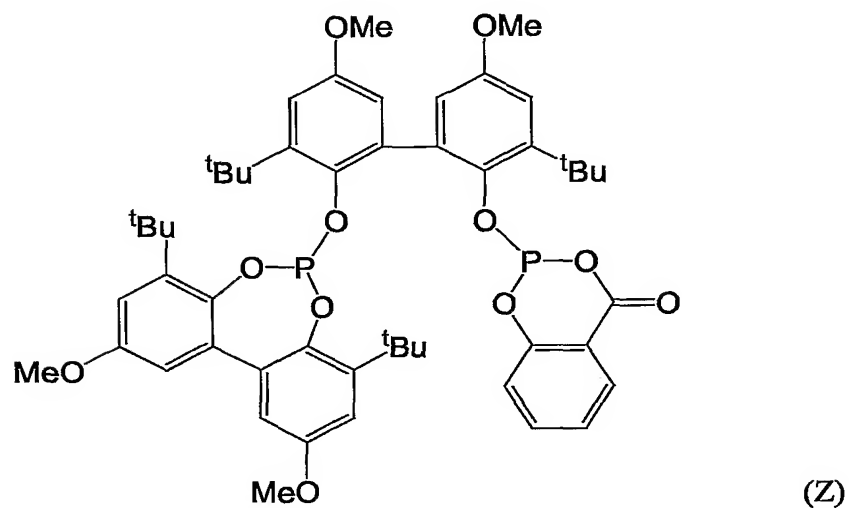
(X)

20

Vergleichsbeispiel 17

Analog zu den Versuchen 5 und 6 wurden die Beispielversuche 5b und 6b mit einem Liganden der Formel Z durchgeführt. Die Herstellung des Liganden Z kann z. B. DE 100 53 272 entnommen werden. In den Beispielen 5b und 6b werden durchweg geringere *n*-Selektivitäten

beobachtet als bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Liganden erhalten werden (Tabelle 2).



5

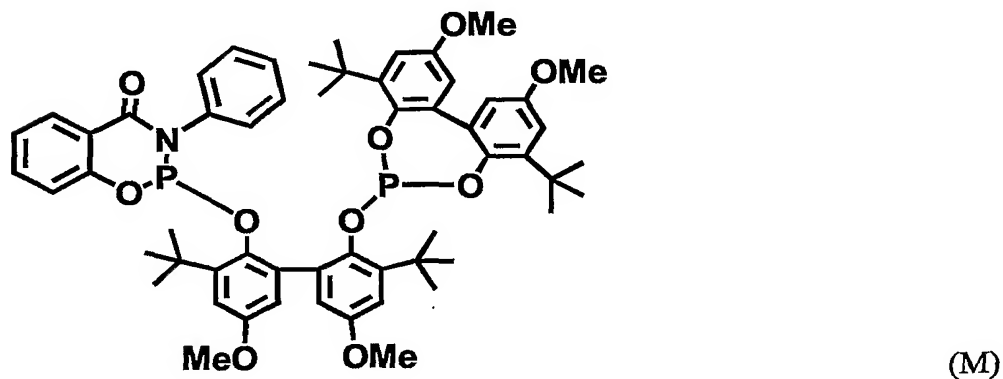
Tabelle 2: Vergleichsbeispiele mit dem Liganden Z

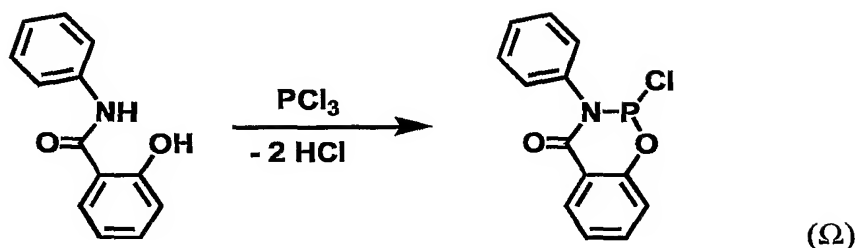
Bsp.- Nr.	Ligand	Olefin	Rh [ppm]	Olefin:Rh	T[°C],p[bar],t[h]	Ausbeute [%]	<i>n</i> -Selekti- vität [%]
5b	Z	1-Octen	28	16220	100, 50, 3	63,7	38,3
6b*	Z	1-Octen	14	31563	100, 50, 3	61,5	43,8

* Verhältnis Ligand/Rhodium=10:1

Beispiel 18: Darstellung von Ligand (M)

10



a) Darstellung des P-Cl-Bausteins (Ω)

- 5 Zu einer Suspension von 9,99 g (46,85 mmol) Salizylanilid in Toluol (42 ml) tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren 17,2 ml einer 2,73 M Lösung (46,85 mmol) von Phosphortrichlorid in Toluol. Man erhitzt anschließend 5,5 h unter Rückfluss, filtriert nach Erkalten und engt im Vakuum zur Trockne ein. Das so gewonnene Produkt (Ω) ist nach NMR-spektroskopischem Befund ca. 95%ig und wurde wie erhalten für die weitere Synthese
- 10 eingesetzt. Die Reinheit kann durch eine Umkristallisation aus Toluol weiter erhöht werden. Ausbeute: 12,23 g (93 % der Theorie). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 139,6 ppm.

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Δ)

Zur Darstellung von (Δ) vergleiche die Angaben zur Synthese des Liganden (D).

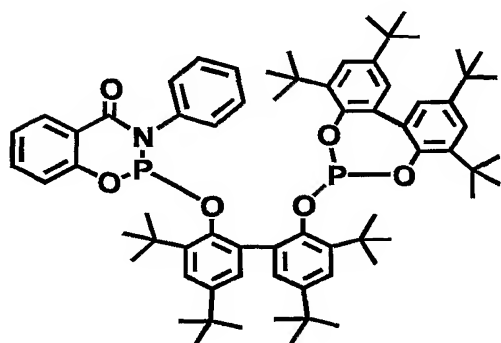
15

c) Darstellung des Liganden (M)

- Zu einer Lösung von 3,065 g (4,114 mmol) des Hydroxyphosphites (Δ) in THF (50 ml) gibt man bei -20°C unter Rühren eine äquimolare Menge *n*-Butyllithium in Form einer 0,32 M Lösung in Hexan. Man rührt noch 15 min, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und gibt
- 20 die so erhaltene Lösung bei 0°C zu einer Lösung von 1,20 g (4,32 mmol, ca. 5 % Überschuss) der Cl-Phosphorverbindung in THF (20 ml). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 16 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird zunächst mit 3x 20 ml Hexan und dann mit 50 ml siedendem Toluol extrahiert. Einengen des Toluolfiltrates auf die Hälfte, Zugabe von 25 ml Hexan und mehrtägige Lagerung bei 5°C
- 25 ergibt einen beige-farbenen Niederschlag. Man filtriert, wäscht mit Hexan (2x5ml) und trocknet bei 60°C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum. Ausbeute: 2,23 g (55 %). Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{N}$: 986,08 g/mol): C 70,49 (69,43), H 6,64 (6,57), N 1,38 (1,42) %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 112,2, 113,8, 115,2, 140,1, 141,4, 143,2 ppm.

Beispiel 19: Darstellung von Ligand (L)



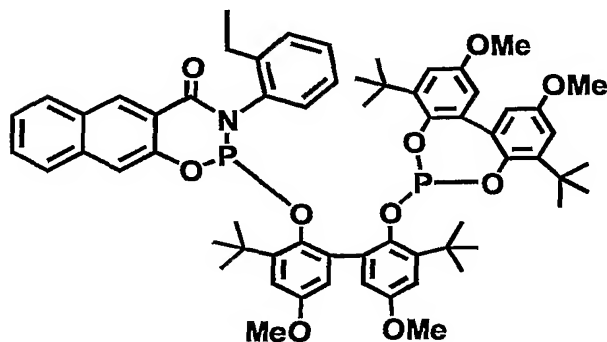
(L)

Die Darstellung erfolgt analog zu Ligand (M).

Es werden 2,957 g (3,482 mmol) des Hydroxyphosphites (Σ) (siehe Beispiel 3), eine äquimolare Menge an *n*-Butyllithium in Form einer 0,32 M Lösung und 1,015 g (3,656 mmol) der für die Synthese von (M) eingesetzten Cl-Phosphorverbindung eingesetzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit Hexan (65 ml) verrührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Trocknen bei 60 °C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum ergibt 3,615 g (94 %) der Zielverbindung. Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{69}\text{H}_{89}\text{O}_6\text{P}_2\text{N}$ = 1090,41 g/Mol): C 75,68 (76,00), H 8,21 (8,23), N 1,30 (1,29) P 5,20 (5,68) %.

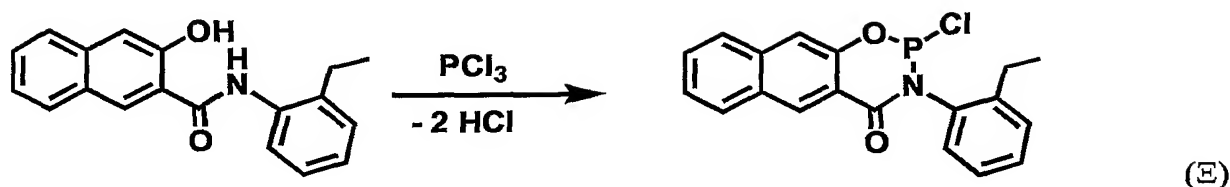
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 112,4, 115,4, 141,9 ppm.

Beispiel 20: Darstellung von Ligand (P)



(P)

a) Darstellung des P-Cl-Bausteins (E)



- 5 Zu einer Suspension von 20,23 g (69,44 mmol) 3-Hydroxy-naphthoe-2-carbonsäure-2-ethylanilid in Toluol (80 ml) tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren 18,5 ml einer 3,747 M Lösung (69,44 mmol) von Phosphortrichlorid in Toluol. Man erhitzt anschließend 5 h unter Rückfluss und engt im Vakuum zur Trockne ein. Der gebildete braune Rückstand wird in Dichlormethan (60 ml) aufgenommen. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum
- 10 verdampft und der Rückstand in warmem Toluol (50 ml) gelöst. Die nach mehrtägiger Lagerung bei 5 °C gebildete Kristallmasse wird abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen (10 ml) und bei 60 °C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so gewonnene Produkt (E) ist NMR-spektroskopisch rein. Ausbeute: 13,18 g (60 % der Theorie. Elementaranalyse (ber. für $C_{19}H_{15}NO_2PCl = 355,76$ g/Mol): C 64,48 (64,15), H 4,13 (4,25), N
- 15 3,89 (3,94), P 8,73 (8,71), Cl 9,88 (9,97) %. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 138,2, 139,4 ppm.

b) Darstellung der Hydroxyphosphit-Verbindung (Δ)

Zur Darstellung von (Δ) vergleiche die Angaben zur Synthese des Liganden (D).

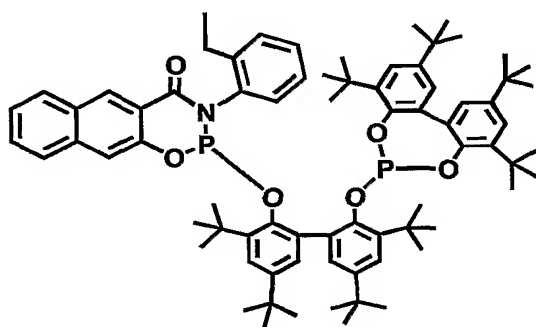
20 c) Darstellung von Ligand (P)

- Die Reaktion wird mit 3,078 g (4,133 mmol) des Hydroxyphosphites (Δ), 12,9 ml einer 0,32 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4,133 mmol) und 1,47 g (4,133 mmol) der Cl-Phosphorverbindung (E) durchgeführt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der sirupöse Rückstand zunächst mit heißem Hexan (100 ml) und anschließend bei
- 25 Raumtemperatur mit Toluol (40 ml) extrahiert. Das Hexanfiltrat wird zu Hälfte eingeeengt und 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Hexan (10 ml) gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Toluolfiltrat wird zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene Feststoff ist spektroskopisch zu dem aus Hexan erhaltenen

identisch. Ausbeute: 2,42 g (55 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{63}H_{71}NO_{10}P_2 = 1064,20$ g/Mol): C 71,05 (71,11), H 7,01 (6,72), N 1,42 (1,32) P 5,55 (5,82) %. CI-MS (Isobutan): m/e 1064 (18 %, M^+), 783 (12 %), 745 (85 %), 677 (60 %). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 112,2, 113,3, 113,8, 114,2, 115,6, 116,3, 139,8, 141,1, 141,6, 142,2, 143,0, 143,6 ppm

5

Beispiel 21: Darstellung von Ligand (O)



(O)

- 10 Die Reaktion wird mit 3,144 g (3,7 mmol) des Hydroxyphosphites (Σ), 11,6 ml einer 0,32 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (3,7 mmol) und 1,316 g der Cl-Phosphorverbindung (Ξ) zunächst analog zum Liganden (M) durchgeführt. Nach dem Rühren für 16 h bei Raumtemperatur wird noch 5 h auf 60 °C erhitzt, das Lösungsmittel dann im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan (60 ml) aufgenommen und filtriert. Einengen der Lösung auf das
- 15 halbe Volumen und Stehenlassen über Nacht bei 5 °C ergibt einen kristallinen Niederschlag, der abfiltriert, mit 10 ml gekühltem Hexan gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 3,05 g (71 % der Theorie). Elementaranalyse (ber. für $C_{75}H_{95}NO_6P_2 = 1168,52$ g/Mol): C 77,30 (77,09), H 8,52 (8,19), N 1,35 (1,20) %. CI-MS (Isobutan): m/e 1168 (30 %, M^+), 850 (51 %), 833 (84 %), 731 (81 %), 441 (100 %). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 112,6,
- 20 113,8, 118,9, 122,6, 142,2 ppm.

Hydroformylierungsbeispiele 22 bis 30

- Die Versuche wurden durchgeführt wie oben für die Liganden (D), (E), (H) und (J) beschrieben. Für alle Versuche kamen 10 ml der 6,04 mM Lösung der
- 25 Rhodiumausgangsverbindung zum Einsatz, entsprechend etwa 140 Masse-ppm Rhodium. Das

Verhältnis Ligand/Rhodium betrug stets 5 (Ergebnisse siehe Tabelle 3).

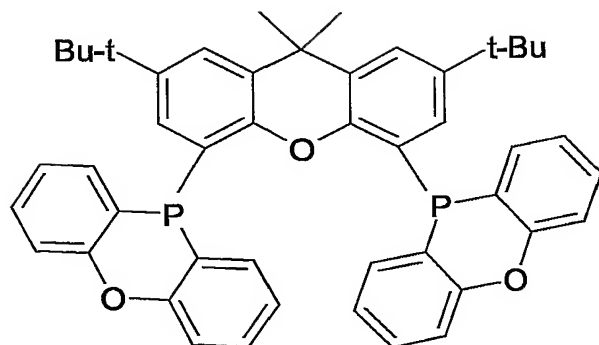
Vergleichsbeispiele 31 bis 33

Die Versuche wurden durchgeführt wie oben für das Vergleichsbeispiel 16 beschrieben.

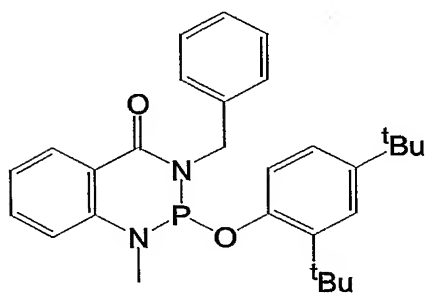
- 5 Versuch 31 ergibt ähnliche Selektivitäten wie die Versuche 22 und 28. Die Ausbeute für den Katalysator mit dem Liganden M (Versuch 22) ist deutlich höher als mit dem Liganden X. Die Versuche 32 und 33 zeigen Beispiele mit innenständigen n-Octenen als Edukt, in denen Selektivitäten von 81,9 (Ligand X) und 83,9 % (Ligand Y) erreicht werden. Die Ausbeute liegt bei etwa 16,9 %. Im Vergleich hierzu erhält man z. B. mit den erfindungsgemäßen Liganden M
- 10 und P bei der Umsetzung des innenständigen 2-Pentens (Versuche 23 und 29) sowohl höhere n-Selektivitäten als auch wesentlich höhere Ausbeuten (Tabelle 3).

Tabelle 3: Beispiele für die Hydroformylierung mit den Liganden (M), (L), (O) und (P)

Bsp.-Nr.	Ligand	Olefin	Olefin:Rh	T[°C], p[bar], t[h]	Ausbeute [%]	n-Selektivität [%]
22	(M)	1-Octen	1556	100, 20, 3	62	94,6
23	(M)	2-Penten	630	120, 20, 6	86	80,9
24	(L)	1-Octen	1523	100, 20, 6	72	60,5
25	(L)	2-Penten	664	120, 20, 6	95	56,0
26	(O)	1-Octen	1546	100, 20, 3	26	77,1
27	(O)	2-Penten	1570	120, 20, 6	3	65,9
28	(P)	1-Octen	1540	100, 20, 3	45	92,4
29	(P)	1-Octen	1550	80, 20, 6	55	97,1
30	(P)	2-Penten	632	120, 20, 6	27	77,6
31	(X)	1-Octen	12613	120, 20, 3	46,2	92,4
32	(X)	n-Octene	12655	120, 20, 2,5	15,0	81,9
33	(Y)	n-Octene	12161	120, 20, 3	16,9	83,9

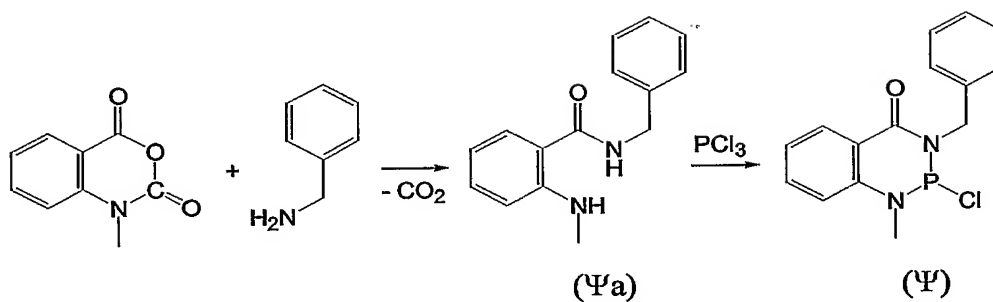


(Y)

Beispiel 34: Darstellung von Ligand (A)

5

(A)

a) Darstellung des P-Cl-Bausteins (Ψ)

10

(Ψ a)(Ψ)

Die Synthese wurde in Anlehnung an I. Neda et al., Z. Naturforsch. 49b, 1994, 788-800 durchgeführt:

Zu einer Lösung von 30,2 g (0,153 mol) N-Methylisatrosäureanhydrid (90%ig) in 300 ml
 15 Dioxan (getrocknet) in einem mit 500 mL Schlenkrohr wurde innerhalb von 20 min unter
 Rühren mittels einer Spritze 27,4 g (28 mL; 0,253 mol) Benzylamin (99%ig) zugetropft. Die

erhaltene Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 70 °C erwärmt und für 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Über Nacht wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die gesamte Reaktionsmischung über eine Fritte filtriert. Der sehr geringe schwarze Niederschlag (Partikel) auf der Fritte wurde verworfen. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel mittels im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 120 ml Diethylether extrahiert. Das Produkt (Ψ a) kristallisiert nach 24-stündiger Lagerung bei -21 °C aus. Nach Filtration wurde das Produkt 2 x mit 50 ml Pentan gewaschen und anschließend getrocknet. Analyse: GC/MS: 27,33 min; m/e 240 (80 %, M^+), 134 (60 %), 106 (100 %).

- 10 In einem sekurierten 250 mL Schlenkrohr werden 12,1 g (0,05 mol) (Ψ a) und 10,1 g (14 mL) (0,1 mol) Triethylamin in 175 mL getrockneten Toluol gelöst. Zu der Lösung tropft man 6,9 g (4,4 mL) (0,05 mol) Phosphortrichlorid langsam und stetig unter Raumtemperatur zu. Diese Reaktionsmischung wird 4 h bei 70 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Anschließend wird das Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösemittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Es entsteht ein oranges, zähflüssiges Öl (Ψ). Analyse: GC/MS: 28,35 min; m/e 304 (100 %, M^+), 269 (100 %), 199 (55 %), 91 (100 %); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -Toluol): δ 127,9 ppm.

c) Darstellung des Liganden (A)

- 20 Zu einer Lösung aus 8,6 g (0,1 mol) (Ψ) in 100 ml Toluol wird tropfenweise bei -20 °C eine Lösung aus 5,8 g (0,028 mol) 2,4-Di-tert.-butylphenol und 6 g (= 8,4 ml; 0,06 mol) Triethylamin in 100 ml Toluol gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb von 14 h wird die Reaktionsmischung filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril umkristallisiert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -Toluol): δ 112,3 ppm.

Hydroformylierungsbeispiele 35 bis 37

- Die Hydroformylierungsversuche wurden in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Flügelrührer und HPLC-Pumpe ausgestatteten 100 ml Autoklaven der Fa. Parr durchgeführt. In den Autoklaven wurden unter Argonatmosphäre 2,55 g einer Lösung von 0,357 Massen-% Rh-nonanoat in Toluol und 4,50 g einer Lösung von 2,204 Massen-%

des Liganden (A) in Toluol eingefüllt. Die Toluolmenge wurde auf 30 g ergänzt. Anschließend wurde das Rhodium-Ligand-Gemisch unter Rühren (1000 U/min) mit Synthesegas (CO/H₂ 1:1) auf einen Druck von 5 - 10 bar (Solldruck 20 bar) bzw. 10 - 15 bar (Solldruck 40 bar) gebracht und auf 100 °C bzw. 120 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der gewünschten
 5 Reaktionstemperatur wurde 1-Octen über eine HPLC-Pumpe zugegeben und der Druck auf den Solldruck von 20 bar bzw. 40 bar nachgeregelt. Während der Versuchslaufzeit wurden in festgelegten Zeitabständen Proben gezogen. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck (Druckregler der Fa. Bronkhorst (NL)) über 5 h geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Versuchszeit auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und mit Argon gespült. Jeweils 0,2 ml
 10 der Autoklavenlösung wurden mit 0,8 ml n-Pentan versetzt und gaschromatographisch analysiert.

Tabelle 4: Beispiele für die Hydroformylierung mit (A)

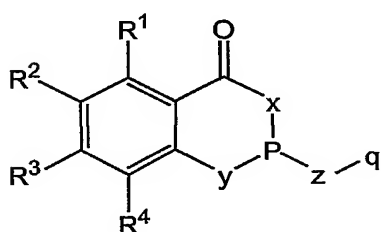
Bsp.- Nr.	Ligand	Olefin	Rh [ppm], Ligand/Rh	T[°C],p[bar], t[h]	Ausbeute nach 3 h [%]	Ausbeute Nach 5 h [%]	n-Selekti- vität nach 3 h [%]	n-Selekti- vität nach 5 h [%]
35	(A)	1-Octen	40, 10/1	120, 20, 5	71	89	35,4	34,5
36	(A)	n-Octene	40, 10/1	120, 20, 5	48	70	44,6	32,3
37	(A)	n-Butene	40, 10/1	120, 20, 5	88	96	32,5	55,4
38	PPh ₃	1-Octen	40, 10/1	120, 20, 3	54,7	-	47,3	-
39	PPh ₃	n-Octene	40, 10/1	120, 20, 3	4,3	-	29,7	-
40	PPh ₃	n-Butene	40, 10/1	120, 20, 3	65,2	-	40,9	-

15 Vergleichsbeispiele 38 bis 40

Die Versuche wurden durchgeführt wie oben für das Vergleichsbeispiel 16 beschrieben. Es wurde Triphenylphosphin als Ligand eingesetzt. Versuch 35, in dem 1-Octen umgesetzt wird, ergibt mit dem erfindungsgemäßen Liganden eine höhere Ausbeute als Vergleichsbeispiel 38. Im Versuch 36, in dem n-Octene umgesetzt werden, ist sowohl die Ausbeute als auch die
 20 n-Selektivität gegenüber Vergleichsversuch 39 deutlich gesteigert. Die Ausbeute mit n-Butenen als Edukt (Versuch 37) ist gegenüber Versuch 40 deutlich gesteigert (Tabelle 4).

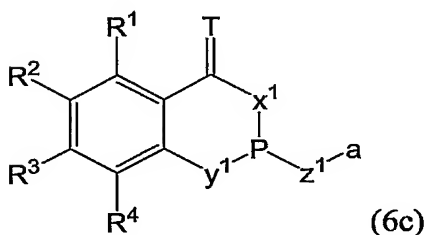
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, umfassend die Umsetzung eines Monoolefins oder Monoolefingemisches mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Heteroacylphosphits gemäß der allgemeinen Formel (1) oder einem entsprechenden Komplex mit einem oder mehreren Metallen der 4. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente



(1)

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und q jeweils gleich oder verschieden für einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 70 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen, x , y , z unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt und x , y , z nicht gleichzeitig für O stehen, mit der Maßgabe, dass wenn q einen Rest aufweist, der eine Struktureinheit (6c)



(6c)

aufweist, wobei die Reste R^1 bis R^4 die Bedeutung gemäß Formel (1) aufweisen, x^1 , y^1 , z^1 unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von q besitzt, T ein Sauerstoff oder ein Rest NR^{30} ist, wobei R^{30} eine der Bedeutungen von q besitzt, die Position a als Anknüpfungspunkt dient,

5 x und x^1 nicht gleichzeitig N sein dürfen und
x nicht N sein darf wenn T gleich NR^{30} ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass die Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 und/oder R^3 und R^4 ein annelliertes, substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

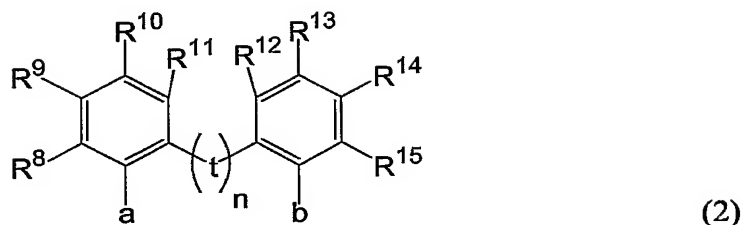
dadurch gekennzeichnet,

dass der Rest q aus den Resten W-R besteht, wobei W ein zweibindiger substituerter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, gemischt aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, gemischt aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, heteroaromatischer, 20 gemischt aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen ist und der Rest R für $-OR^5$, $-NR^5R^6$, Phosphit, Phosphonit, Phosphinit, Phosphin oder Heteroacylphosphit gemäß Formel (6c) steht, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und eine der Bedeutungen von R^1 besitzen.

25 4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass W für einen Rest gemäß der allgemeinen Formel (2) steht



wobei R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen,

- 5 t für einen zweiwertigen Rest $CR^{16}R^{17}$, $SiR^{16}R^{17}$, NR^{16} , O oder S steht und R^{16} und R^{17} wie R^5 and R^6 definiert sind, $n = 0$ oder 1 ist und die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

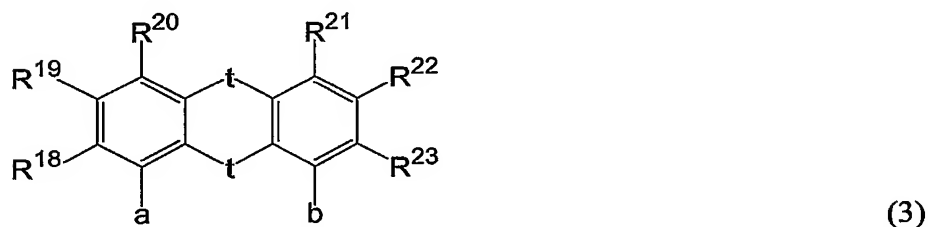
10 dadurch gekennzeichnet,

dass je zwei benachbarte Reste R^9 bis R^{15} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

15 6. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass W für einen Rest gemäß der allgemeinen Formel (3) steht:



20

wobei R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} und R^{23} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen,

t für einen zweiwertigen Rest $CR^{16}R^{17}$, $SiR^{16}R^{17}$, NR^{16} , O oder S steht und R^{16} und R^{17} wie R^5 and R^6 definiert sind, $n = 0$ oder 1 ist und die Positionen a und b als

Anknüpfungspunkte dienen.

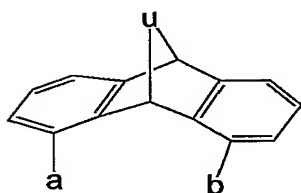
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass je zwei benachbarte Reste R^{18} bis R^{23} zusammen ein annelliertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7,

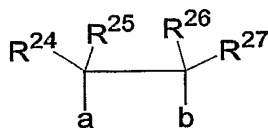
10 dadurch gekennzeichnet,

dass W für einen Rest gemäß der allgemeinen Formel (4) steht:

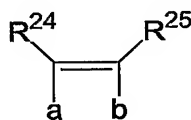


(4)

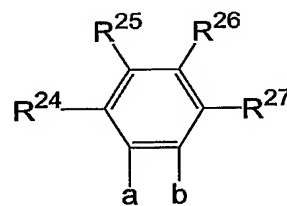
15 worin u für eine zweiwertige Gruppe steht, ausgewählt unter Resten der Formeln (5a), (5b) und (5c)



(5a)



(5b)



(5c)

20 in denen R^{24} , R^{25} , R^{26} und R^{27} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und die Position a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,

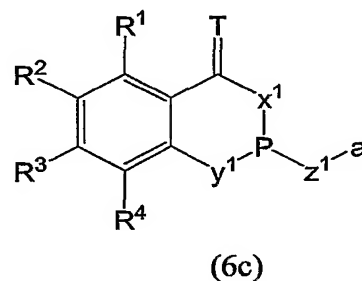
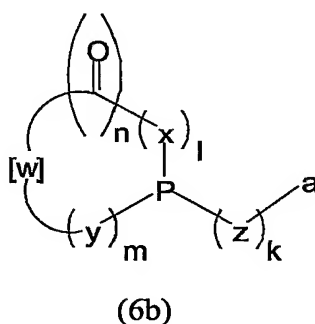
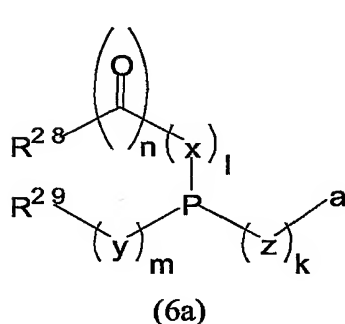
25 dass zwei benachbarte Reste R^{24} bis R^{27} zusammen ein annelliertes substituiertes oder

unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass R für Reste gemäß den allgemeinen Formeln (6a), (6b) und (6c) steht:



worin R^{28} und R^{29} jeweils gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen, x , y , z und W die genannten Bedeutungen besitzen und $m = 0$ oder 1 ist, $n = 0$ oder 1 ist, $k = 0$ oder 1 ist, $l = 0$ oder 1 ist, und die Position a als Anknüpfungspunkt dient.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Metall der 4. bis 10. Gruppe des Periodensystems Rhodium, Platin, Palladium, Kobalt oder Ruthenium ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass weitere phosphorhaltige Liganden anwesend sind.

13. Verfahren zur Carbonylierung, Hydrocyanierung, Isomerisierung von Olefinen oder Amidocarbonylierung in Anwesenheit von Heteroacylphosphinen der Formel (1) oder deren Metallkomplexen, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und q jeweils gleich oder verschieden für

5 einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatische, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 70 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SiR}^5_3$, $-\text{SR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{N}=\text{CR}^5\text{R}^6$, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden eine der Bedeutungen von R^1 besitzen und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, stehen, x, y, z unabhängig voneinander O, NR^7 , S bedeuten, wobei R^7 eine der Bedeutungen von R^1 besitzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/050347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/50 C07C47/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A	<p>WO 2004/020381 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 March 2004 (2004-03-11) Seiten 6-8, Liganden 1-12; claims 1-11; examples 3-15</p> <p>-----</p> <p>US 4 599 206 A (BILLIG ET AL) 8 July 1986 (1986-07-08) claims 1-5</p> <p>-----</p>	<p>1,3,4, 10-13 2,5-9</p> <p>1-13</p>

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2005

Date of mailing of the international search report

15/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/050347

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004020381 A	11-03-2004	US 6664427 B1 EP 1534657 A1 WO 2004020381 A1	16-12-2003 01-06-2005 11-03-2004
US 4599206 A	08-07-1986	AT 83230 T AU 617362 B2 AU 2278888 A AU 579144 B2 AU 3997085 A BR 8505278 A CA 1262915 A1 CA 1264055 A2 CS 8501091 A2 DE 3586878 D1 DE 3586878 T2 DK 473485 A EP 0155508 A1 ES 8609185 A1 ES 8701140 A1 ES 8706480 A1 FI 854059 A ,B, HU 41724 A2 HU 202176 B JP 6045633 B JP 61501268 T KR 9210519 B1 KR 9203119 B1 MX 164254 B NO 854113 A NO 165915 B PL 251973 A1 PL 151491 B1 RO 92321 A1 SG 32193 G WO 8503702 A1 US 4789753 A US 4737588 A US 4717775 A YU 22585 A1 CN 85104683 A ,B IN 164243 A1 SU 1516007 A3 ZA 8501189 A	15-12-1992 28-11-1991 19-01-1989 17-11-1988 10-09-1985 18-02-1986 14-11-1989 27-12-1989 12-02-1990 21-01-1993 24-06-1993 11-12-1985 25-09-1985 16-12-1986 16-02-1987 16-09-1987 17-10-1985 28-05-1987 28-02-1991 15-06-1994 26-06-1986 04-12-1992 20-04-1992 27-07-1992 16-10-1985 21-01-1991 29-07-1986 28-09-1990 31-08-1987 21-05-1993 29-08-1985 06-12-1988 12-04-1988 05-01-1988 29-02-1988 24-12-1986 04-02-1989 15-10-1989 25-09-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050347

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/50 C07C47/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A A	WO 2004/020381 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11. März 2004 (2004-03-11) Seiten 6-8, Liganden 1-12; Ansprüche 1-11; Beispiele 3-15 ----- US 4 599 206 A (BILLIG ET AL) 8. Juli 1986 (1986-07-08) Ansprüche 1-5 -----	1,3,4, 10-13 2,5-9 1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050347

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004020381 A	11-03-2004	US 6664427 B1	16-12-2003
		EP 1534657 A1	01-06-2005
		WO 2004020381 A1	11-03-2004
US 4599206 A	08-07-1986	AT 83230 T	15-12-1992
		AU 617362 B2	28-11-1991
		AU 2278888 A	19-01-1989
		AU 579144 B2	17-11-1988
		AU 3997085 A	10-09-1985
		BR 8505278 A	18-02-1986
		CA 1262915 A1	14-11-1989
		CA 1264055 A2	27-12-1989
		CS 8501091 A2	12-02-1990
		DE 3586878 D1	21-01-1993
		DE 3586878 T2	24-06-1993
		DK 473485 A	11-12-1985
		EP 0155508 A1	25-09-1985
		ES 8609185 A1	16-12-1986
		ES 8701140 A1	16-02-1987
		ES 8706480 A1	16-09-1987
		FI 854059 A ,B,	17-10-1985
		HU 41724 A2	28-05-1987
		HU 202176 B	28-02-1991
		JP 6045633 B	15-06-1994
		JP 61501268 T	26-06-1986
		KR 9210519 B1	04-12-1992
		KR 9203119 B1	20-04-1992
		MX 164254 B	27-07-1992
		NO 854113 A	16-10-1985
		NO 165915 B	21-01-1991
		PL 251973 A1	29-07-1986
		PL 151491 B1	28-09-1990
		RO 92321 A1	31-08-1987
		SG 32193 G	21-05-1993
		WO 8503702 A1	29-08-1985
		US 4789753 A	06-12-1988
		US 4737588 A	12-04-1988
		US 4717775 A	05-01-1988
		YU 22585 A1	29-02-1988
		CN 85104683 A ,B	24-12-1986
		IN 164243 A1	04-02-1989
		SU 1516007 A3	15-10-1989
		ZA 8501189 A	25-09-1985